PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1931 — 32. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 13 am 14. Juni 1931.

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. Kortüm, Zur Frage der Abhängigkeit von Photostrom und Lichtstärke bei gasgefüllten Alkalizellen. S. 417.

O. Steiger, Über das dielektrische Verhalten der Methylamine. S. 425.

J. Plotnikow u. S. Nishigishi, Über eigenartige periodische Erscheinungen bei Alkohol-, Wasser- und anderen Mischungen, nach der Lichtstreuungsmethode untersucht. S. 434.

N. Gerasimov, Die innere Reibung und der Zustand des fluiden Stoffes. S. 444.

E. Wigner, Über eine Verschärfung des Summensatzes. S. 450.

H. Neufeldt u. W. Voß, Automatische Addier- und Registriervorrichtung für Elektronenzählmethoden. S. 453.

S. E. Sheppard und W. Vanselow, Bemerkung über lichtelektrische Zellen und die Bildung von Photoelektronen. S. 454.

Besprechungen:

L. de Broglie, Einführung in die Wellenmechanik. S. 455.

P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. S. 456.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1931. S. 456.

Personalien. S. 456.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Frage der Abhängigkeit von Photostrom und Lichtstärke bei gasgefüllten Alkalizellen.

Von G. Kortüm.

I. Unter den immer zahlreicher werdenden Anwendungen lichtelektrischer Zellen für photometrische und andere Meßverfahren gibt es immer noch eine Anzahl von wichtigen Verfahren, bei denen strenge Proportionalität zwischen Lichtstärke J und Photostrom i vorausgesetzt wird. Gelegentlich einer genauen methodischen Nachprüfung der lichtelektrischen Drehungsmessung nach dem Substitutionsprinzip von H. v. Halban und K. Mayrhofer[1]), das ebenfalls auf dieser Voraussetzung beruht, haben wir die Abhängigkeit des i von J an einer Anzahl gasgefüllter Kaliumzellen verschiedenen Typs von Neuem möglichst sorgfältig geprüft und berichten im folgenden kurz über die Ergebnisse, da einige unerwartete Erscheinungen zutage traten.

In vielen neueren Arbeiten wird die genannte Proportionalität ohne besondere Prüfung als vorhanden betrachtet bzw. man hält die Abweichungen davon für so gering, daß sie für die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methoden in den meisten Fällen keine Rolle spielen. Die Grundlage für diese Ansicht bildet die Arbeit von Elster und Geitel[2]), in der Proportionalität über weite Bereiche mit genügender Annäherung gefunden wurde. Dagegen zeigten schon bald darauf sehr eingehende Untersuchungen von H. E. Ives und seinen Mitarbeitern[1]) über die Beziehungen zwischen Photostrom und Lichtstärke, daß praktisch in allen untersuchten Fällen (auch bei Vakuumzellen) erhebliche Abweichungen von der Proportionalität auftraten, die von der Belastung, dem Gasdruck, dem Elektrodenabstand und der Oberfläche der Alkalischicht abzuhängen schienen. Ives konnte nachweisen, daß alle diese Faktoren keinen ausreichenden Grund für diese Erscheinung bildeten; er führte vielmehr die Nichtproportionalität im wesentlichen auf Ladungsanhäufungen auf den nicht leitenden Glaswänden der Zellen zurück, die Richtungsänderungen und ungleichmäßige Verteilung des Photostroms verursachen können. Diese Beobachtung führte in der Folge zur Konstruktion von innen völlig verspiegelten Zellen mit leitender Oberfläche, die, wie Ives auch experimentell zeigen konnte, eine weitgehende Proportionalität von Photostrom und Lichtintensität aufwiesen.

Die Untersuchungen von Ives wurden späterhin von J. Kunz[2]) bestätigt und ergänzt. Kunz benutzte verspiegelte Zellen mit netzförmiger Anode bzw. eine solche mit zwei massiven parallelen Aluminiumelektroden, von denen die Kathode mit Alkalibelag versehen war, und erreichte dadurch weitgehende Homogenität des Feldes. Der-

1) K. Mayrhofer, Diss. Würzburg 1924. Siehe auch den Bericht von G. Kortüm, Physik. Zeitschr. **31**, 641, 1930.

2) Physik. Zeitschr. **14**, 741, 1913.

1) Astrophys. Journ. **39**, 428, 1914; **43**, 9, 1916.

2) Astrophys. Journ. **45**, 69, 1917.

artige Zellen ergaben Proportionalität innerhalb von 1 Proz. bei Änderungen der relativen Lichtintensität bis zu 1 : 100 und zeigten Abweichungen nur bei sehr hohen Intensitäten. Kunz führte diese Abweichungen auf die Reflexion von Elektronen an der Anode und auf Raumladungen zwischen den Elektroden zurück und stützte diese Ansicht durch den Befund, daß die Proportionalität streng erfüllt war, wenn die Zellen Argon enthielten. Auch das Talbotsche Gesetz wurde für solche Zellen als gültig befunden.

Im Gegensatz zu diesen im ganzen günstigen Ergebnissen stehen nun die Erfahrungen von Rosenberg und Steinke. Rosenberg[1]) betont zunächst nachdrücklich und belegt diese Ansicht durch seine sehr umfangreichen und exakten Messungen, daß bei Untersuchungen über die Abhängigkeit von Photostrom und Lichtstärke darauf zu achten ist, daß nicht Störungen sekundärer Art eine Nichtproportionalität des Photoeffektes vortäuschen, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Solche Störungen stammen hauptsächlich von Ermüdungs- und Erholungserscheinungen der Zellen her, die Rosenberg sehr eingehend untersucht hat und die er auf die Adsorption einer positiv geladenen Gasschicht am Alkalimetall zurückführt; dieselben treten vor allem in der Nähe des Entladungspotentials auf. Um diese Störungen nach Möglichkeit auszuschalten, muß man daher entweder stets mit möglichst ausgeruhter Zelle arbeiten, d. h. das Licht so kurz wie möglich einwirken lassen und nach jeder Belichtung der Zelle genügend Zeit zur Erholung geben, oder man muß die Zelle mit der höchsten verwendeten Lichtstärke vorermüden und während der Messung Dunkelpausen nach Möglichkeit vollständig vermeiden[2]). Trotzdem findet Rosenberg in beiden Fällen immer noch zwar kleinere, aber deutliche Abweichungen von der Proportionalität, die er ebenfalls noch auf den Einfluß von Ermüdung und Erholung zurückführt.

Ein sehr bemerkenswertes Ergebnis findet E. Steinke[3]) bei der Prüfung einer völlig verspiegelten Kalium-Argonzelle. Diese zeigte, auch nach reichlicher Vorermüdung, schon weit unterhalb der Glimmspannung sehr erhebliche systematische Abweichungen von der Proportionalität, die für die Abhängigkeit des Photostroms i von der Lichtintensität J zu der Beziehung führten $i^z = c \cdot J$ bzw. $\log i = 1/z \cdot \log J +$ konst., wobei $z = \operatorname{tg} \alpha$ und α der Neigungswinkel der Geraden gegen die ($\log i$)-Achse ist. Die „Zellkonstante" z ist bei allen Spannungen und Wellenlängen größer als 1. In Fig. 1 sieht man, daß dieses Verhalten eine konkave Krümmung der Photostromkurve gegen die J-Achse bedeutet; nimmt man an, daß bei kleinen Lichtstärken die normalen Verhältnisse vorliegen, so

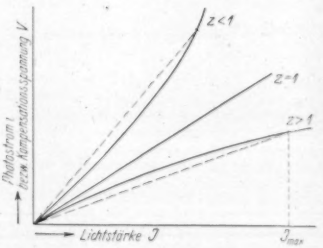


Fig. 1.

bedeutet dieser Typus Unterproportionalität von i; sieht man dagegen (wie es unserem praktischen Vorgehen mit intensiver Vorermüdung entspricht) die Verhältnisse bei starken Lichtintensitäten als normal an, so bedeutet $z > 1$ Überproportionalität gegenüber den Werten, die man ausgehend von der maximalen Lichtstärke J_{max} erwarten sollte. Unabhängig von der Wahl des „normalen" Gebietes bleibt natürlich die Form der Kurve in jedem Fall erhalten.

Steinke hat weiter die Abhängigkeit des z von Spannung und Wellenlänge untersucht. z nimmt für Grün den kleinsten, für andere Farben steigende Werte an in der Reihenfolge Rot, Violett, Ultraviolett. Der größte gemessene Wert ist 1,35 bei 316 mμ. Mit abnehmender Zellspannung nähert sich z in allen Fällen dem Wert 1. Die Stromstärke beträgt bei seinen Versuchen 10^{-14} bis 10^{-12} Amp.; die Lichtstärke wird durch Verschieben einer Lampe auf einer Photometerbank bis etwa zum Verhältnis 1 : 200 verändert und zwar stets von kleineren nach größeren Lichtstärken, wobei stets völlige Ermüdung abgewartet wird. Die Monochromatisierung des Lichtes geschieht durch Filter.

Mit Bezug auf die Messungen Steinkes haben H. v. Halban und L. Ebert[1]) das Proportionalitätsgesetz an fünf verschiedenen Zellen bei verschiedenen Spannungen und unter glei-

1) Zeitschr. Phys. **7**, 18, 1921. Zeitschr. f. Instrumentenkunde **45**, 313, 1925. Vgl. auch: Lichtelektrische Photometrie, Handbuch der Astrophysik, Band II/1. Hier und bei Elster und Geitel (l. c.) auch ältere Literatur.

2) Die letztere Methodik wurde in den lichtelektrischen Arbeiten von v. Halban und Mitarb. (Zeitschr. phys. Chem. **100**, 208, 1922; Zeitschr. Phys. **14**, 182, 1923) vorgezogen.

3) Zeitschr. Phys. **11**, 215, 1922.

1) Zeitschr. Phys. **14**, 182, 1923.

chen Vorsichtsmaßregeln geprüft und finden es ohne Ausnahme innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt. Nur an zwei Zellen ergaben sich bei extrem hohen Belastungen Abweichungen von maximal 3,5 Proz. Die Lichtschwächung war in allen Fällen die gleiche (1 : 4,8) und wurde durch die Verschiebung eines Goldbergschen Graukeils bewirkt; die Wellenlänge betrug 450 mμ, die Stromstärken variierten zwischen 10^{-10} und 10^{-14} Amp. Alle Zellen bis auf eine waren unverspiegelt.

In neuerer Zeit haben G. H. Carruthers und T. H. Harrison[1]) gelegentlich der Prüfung der Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes für Photozellen eine Anzahl von Zellen untersucht und finden in vier von neun Fällen erhebliche Abweichungen von der Proportionalität. Die Lichtschwächung geschieht entweder durch Entfernen der Lichtquelle auf einer Photometerbank oder durch einen rotierenden Sektor, wobei jedesmal die gleichen Photoströme erhalten werden, woraus sich die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes, auch für nichtproportionale Zellen ergibt[2]). Die Messung wird, ebenso wie bei v. Halban und Ebert, nach einer Kompensationsmethode durchgeführt; die Intensitätsänderungen gehen von großen nach kleinen Werten. Aus dieser Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes für alle Zellen ziehen die Verfasser Rückschlüsse auf die Ursache der Nichtproportionalität mancher Zellen und kommen zu der Ansicht, daß diese auf sehr raschen, innerhalb weniger Sekunden nach der ersten Belichtung verlaufenden Ermüdungserscheinungen beruhen.

Wie schon aus dieser kurzen Übersicht hervorgeht[3]), sind die Erfahrungen bezüglich dieser Frage und ebenso die Ansichten über die Ursachen der Nichtproportionalität sehr uneinheitlich. Sicherlich ist in den letzten Jahren durch Verwertung der gemachten Beobachtungen manche Fehlerquelle bei der Konstruktion der Zellen ausgeschaltet worden, und das ist vielleicht auch der Grund für die vielfach verbreitete Ansicht, daß die modernen Zellen mit Verspiegelung, Erdungsring und möglichst homogenem Feld (Netzanoden) bei richtiger Behandlung in allen praktischen Fällen den Anforderungen an Proportionalität durchaus genügen. Wie jedoch aus den nachfolgenden Messungen hervorgeht, ist dies keineswegs der Fall, und die Beziehungen zwischen Photostrom und Lichtintensität erscheinen auch unter Berücksichtigung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln noch durchaus ungeklärt, so daß sich endgültige Gründe für ein Abweichen von der Proportionalität noch nicht angeben lassen.

II. Für die Messungen wurde eine Kompensationsanordnung ähnlich der von v. Halban und Geigel[1]) beschriebenen benutzt. Diese Methode hat den Vorteil, daß alle durch Nullpunktsschwankungen und Empfindlichkeitsänderungen des Elektrometers entstehenden Fehlerquellen ausgeschaltet sind, da das Elektrometer lediglich als Nullinstrument dient[2]). Fig. 2 zeigt

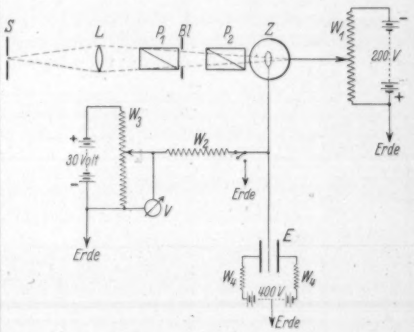


Fig. 2.

ein Schema der benutzten Anordnung. Der Spalt S eines Monochromators mit doppelter Zerlegung wird durch eine Quarzlinse L auf der Zelle Z abgebildet. P_1 ist ein feststehendes, P_2 ein drehbares, mit einem auf $^1/_{200}{}^0$ ablesbaren Teilkreis versehenes Glan-Thompsonprisma. Beide Prismen sind mit Rizinusöl gekittet, bis etwa 300 mμ durchlässig und besitzen einen Öff-

1) Phil. Mag. **7**, 792, 1929 u. **8**, 210, 1930.

2) Dieser Nachweis ist besonders von Bedeutung für die Beurteilung von absoluten Extinktionsmessungen mit dem Sektor, wie sie etwa von v. Halban und Mitarb. (l. c.) ausgeführt wurden.

3) Weitere Angaben finden sich z. B. bei John S. Anderson: Photo-Electric Cells and Their Applications, London 1930.

1) Zeitschr. phys. Chem. **96**, 214, 1920.

2) Die elektrometrische Messung des Spannungsabfalls, den der Photostrom an den Enden eines hohen Widerstands hervorruft (Ausschlagsmethode), hat den Nachteil, daß dieser die an der Zelle liegende Potentialdifferenz um so mehr erniedrigt, je größer er ist, so daß hier in keinem Fall Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom zu erwarten ist. Dasselbe gilt naturgemäß für Verstärkeranordnungen, bei denen der Photostrom zur Aufladung des Gitters einer Röhre dient, auch wenn man auf dem geraden Teil der Charakteristik arbeitet. Die von manchen Autoren (vgl. z. B. G. Todesco, Il nuovo Cimento **5**, 376, 1928; P. Lambert u. D. Chalonge, Compt. rend. **180**, 925, 1925) gefundene Proportionalität zwischen Lichtstärke und den Ausschlägen eines im Anodenstromkreis angebrachten Galvanometers ist daher theoretisch nicht begründet. (Vgl. auch H. Geffcken und H. Richter in „Photo-Electric Cells and Their Applications" Seite 100.)

nungswinkel von 22° [1]). Als Lichtquelle dient eine *Hg*-Lampe in einem geschlossenen Gehäuse, die an einer sonst nicht benützten Akkumulatorenbatterie großer Kapazität brennt. Zwischen Batterie und Lampe ist eine große Selbstinduktion eingeschaltet. Durch Ausprobieren wurde diejenige Neigung des Brennerrohres zur Vertikalen ermittelt, die den Bogen am ruhigsten brennen ließ. Die an der Lampe liegende Spannung wurde dauernd durch ein empfindliches Voltmeter kontrolliert und war so konstant, daß sie während einer Messungsreihe niemals nachreguliert werden brauchte. Alle übrigen Hilfsspannungen wurden kleinen, nur zu diesem Zweck gebrauchten Vartaakkumulatoren entnommen. W_1 ist ein aus Silitstäben nach Art eines Rheostaten zusammengesetzter Spannungsteiler von 200 000 Ω an dem die Zellspannung von 10 zu 10 Volt abgegriffen werden kann. Die Feinregulierung des Photostromes geschieht durch eine hinter P_1 angebrachte Irisblende $Bl \cdot W_2$ ist ein platinierter Bernsteinwiderstand von $4{,}41 \cdot 10^9$ Ω. Es entspricht daher einem Volt Kompensationsspannung ein Photostrom von $2{,}27 \cdot 10^{-10}$ Ampère. W_3 ist ein Präzisionswiderstand von 400 Ω, der als Potentiometer zum Abgreifen der Kompensationsspannung dient. Letztere läßt sich zwischen 30 und 0,0004 Volt einstellen und wird am Voltmeter V abgelesen. W_4 sind Schutzwiderstände von je 50 000 Ω für das Elster-Geitelsche Elektrometer, an dessen Schneiden je 200 Volt Hilfsspannung liegen. Die Genauigkeit der Messungen ist begrenzt durch die Ablesegenauigkeit des Voltmeters, die je nach dem benutzten Meßbereich 0,02 bis 0,005 Volt beträgt; sie ist daher bei großen Photoströmen relativ am größten und variiert von ca. 2 Proz. bis 1 Promille.

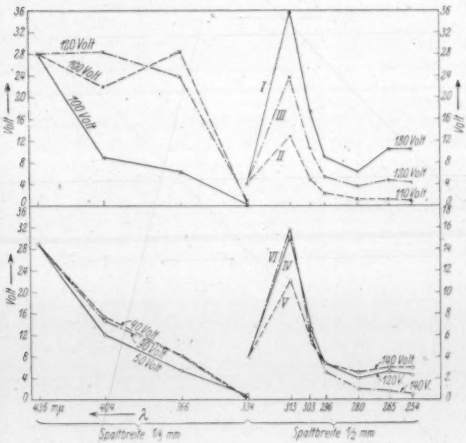


Fig. 3.

III. Zur Untersuchung gelangten sechs verschiedene Zellen, sämtlich mit Kaliumbelag und Argonfüllung von unbekanntem Gasdruck. Tab. I gibt eine kurze Übersicht neben einigen allgemeinen Angaben. Sämtliche Zellen zeigten ferner bei Gegenschaltung ziemlich erheblichen Stromdurchgang (bis 0,5 Volt Kompensationsspannung bei mittlerer Belastung).

Zur weiteren Charakteristik der Zellen wurde ihre relative spektrale Empfindlichkeit bei den verschiedenen *Hg*-Linien von 436 bis 254 mμ untersucht. Diese Prüfung geschah in der gleichen Weise, wie später die eigentliche Messung; d. h. der ceteris paribus bei den einzelnen Linien entstehende Photostrom wurde kompensiert und die Kompensationsspannung für jede Wellenlänge aufgetragen. Dabei wurde die Zellspannung so gewählt, daß der Photostrom bei 436 bzw. 334 mμ für alle Zellen der gleiche war, damit vergleichbare Bedingungen vorhanden waren. Das Ergebnis dieser Prüfung zeigt Fig. 3. Die gemessenen Zahlen haben natürlich (wegen der wechselnden Intensität der Linien und der trotz steigender Dispersion konstanten Spaltbreite) nur vergleichenden Wert und zeigen ausschließlich das sehr verschiedene Verhalten der einzelnen Zellen bezüglich ihrer spektralen Empfindlichkeit. Es wurde auch versucht, absolute Intensitätsmessungen mit Hilfe einer Thermosäule zu machen, doch erwiesen sich die Lichtintensitäten infolge der doppelten Zerlegung im Monochromator als so schwach, daß das verfügbare Spiegelgalvanometer keine meßbaren Ausschläge zeigte. —

Bei der Messung der Abhängigkeit von Photostrom und Lichtstärke wurde für alle Zellen in der gleichen Weise und unter Beobachtung der von Rosenberg [1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln verfahren. Zunächst wurde die Zelle mit

1) Vgl. H. Schulz, Handb. der Experim.-Physik Bd. **18**, Leipzig 1928. Die Polarisationsoptik ist nach unseren Angaben von Schmidt & Haensch gebaut und mit möglichster Sorgfalt justiert. Einzelheiten werden an anderer Stelle mitgeteilt. Die Kittung der Prismen mit Rizinusöl ist nach neueren Erfahrungen nicht zu empfehlen, ihre Durchlässigkeit für Ultraviolett läßt allmählich stark nach. Einzelheiten hierüber sowie Erfahrungen mit anderen Kittprismen im Ultravioletten sollen demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

1) l. c.

Tabelle I.

Nr.	Beschreibung und Herkunft	Glimmspannung	Dunkelstrom
I.	Quarzzelle; verspiegelt; ringförmige Anode. Günther & Tegetmeyer Nr. 5729. Lange Zeit in Gebrauch . . .	200 Volt	Zwischen 60 und 190 Volt praktisch Null
II.	Quarzzelle; verspiegelt; ringförmige Anode. Günther & Tegetmeyer Nr. 5983. Wenig gebraucht	etwa 140 Volt	Bis 120 Volt konst. entspr. 0,02 Volt Komp., dann rasch steigend.
III.	Quarzzelle; verspiegelt; ringförmige Anode. Günther & Tegetmeyer Nr. 5984. Wenig gebraucht	etwa 200 Volt	Bis 170 Volt praktisch Null, dann rasch steig.
IV.	Quarzzelle; nicht verspiegelt; netzförmige Anode mit Aussparung für den Lichtdurchtritt. Pressler-Maschenzelle. Lange Zeit in Gebrauch	etwa 145 Volt	Konstant, entspr. einer Kom.-Spannung von 0,05 Volt.
V.	Quarzzelle; nicht verspiegelt; netzförmige Anode mit Aussparung für den Lichtdurchtritt. Pressler-Maschenzelle. Ungebraucht	etwa 160 Volt	Null.
VI.	Uvioglaszelle; verspiegelt; ringförmige Anode. Günther & Tegetmeyer Nr. 5994. Ungebraucht	etwa 170 Volt	Praktisch Null.

Tabelle II.

a) Versuche mit fallender und steigender Lichtstärke.

	Zelle VI. $\lambda = 436\ m\mu$. Zellspannung 50 Volt.						Zelle III. $\lambda = 366\ m\mu$. Zellspannung 125 Volt.				
Azimut	J	$V_{ber.}$	$V_{gem.} \pm 0{,}01$ fallendes J	Δ	$V_{gem.}$ steigendes J	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.} \pm 0{,}01$ fallendes J	Δ	$V_{gem.}$ steigendes J	Δ
10°	970		11,49		11,30	−0,19		14,44		14,03	−0,41
20	883	10,46	10,49	+0,03	10,29	−0,17	13,15	13,37	+0,22	12,87	−0,28
30	750	8,89	8,92	+0,03	8,76	−0,13	11,17	11,45	+0,28	11,17	0
40	587	6,95	6,97	+0,02	6,86	−0,09	8,74	9,18	+0,44	8,97	+0,23
45	500	5,92	5,94	+0,02	5,84	−0,08	7,44	7,90	+0,46	7,80	+0,36
50	413	4,90	4,89	−0,01	4,85	−0,05	6,15	6,64	+0,49	6,56	+0,41
60	250	2,96	2,96	0	2,94	−0,02	3,72	4,15	+0,43	4,12	+0,40
70	117	1,39	1,37	−0,02	1,37	−0,02	1,78	1,98	+0,20	1,97	+0,19
80	30	0,36	0,35	−0,01	0,35	−0,01	0,45	0,47	+0,02	0,47	+0,02

b) Versuche nur mit fallender Lichtstärke.

	Zelle I. $\lambda = 436\ m\mu$. Zellspannung 60 Volt.				$\lambda = 313\ m\mu$. Zellsp. 190 Volt.			Zelle II. $\lambda = 366\ m\mu$. Zellsp. 110 Volt		
Azimut	J	$V_{ber.}$	$V_{gem.} \mp 0{,}02$ fallendes J	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.} \pm 0{,}005$ fallendes J	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.} \pm 0{,}02$ fallendes J	Δ
10°	970		11,94			2,44			20,76	
20	883	10,89	10,83	−0,04	2,22	2,22	0	18,90	19,12	+0,22
30	750	9,23	9,19	−0,04	1,89	1,90	+0,01	16,05	16,50	+0,45
40	587	7,22	7,16	−0,06	1,48	1,48	0	12,56	13,18	+0,62
45	500	6,16	6,12	−0,04	1,26	1,26	0	10,70	11,44	+0,74
50	413	5,09	5,04	−0,05	1,04	1,04	0	8,84	9,64	+0,80
60	250	3,08	3,07	−0,01	0,63	0,62	−0,01	5,35	6,14	+0,79
70	117	1,44	1,42	−0,02	0,29	0,28	−0,01	2,50	3,12	+0,62
80	30	0,37	0,37	0	0,08	0,07	−0,01	0,65	0,88	+0,23

der größten zur Messung verwendeten Lichtstärke J_{max} so lange vorermüdet, bis der Photostrom konstant war, was gewöhnlich nach einer Stunde der Fall war. Die Variation der Lichtstärke geschah durch Drehen des zweiten Polarisationsprismas in Intervallen von 10 bzw. 5°, und zwar nach einigen Vorversuchen stets von größeren nach kleineren Lichtstärken, denn es zeigte sich, daß beim umgekehrten Verfahren die Zellen zuweilen gewissermaßen nachhinkten und erst nach längerer Zeit den Endwert des Photostromes erreichten (s. die beiden ersten Beispiele von Tabelle II, in denen zuerst mit fallender Lichtstärke und nach Erreichen von J_{min} gleich weiter

mit steigender Lichtstärke gearbeitet wurde, d. h. im Sinn der gezeichneten Pfeile.). Nach jeder Veränderung der Lichtstärke wurde völlige Konstanz des Photostromes abgewartet, die sich nach längstens 2 Minuten einstellte. Alle Messungen wurden im völlig verdunkelten Raum vorgenommen. Die Lichtintensität wurde insgesamt etwa im Verhältnis 30:1 variiert, was einer Azimutänderung der Schwingungsebenen der beiden Prismen von 10 auf 80° entspricht. Dementsprechend wurde die Vorermüdung der Zelle bei einem Azimut von 10° vorgenommen und die entsprechende maximale Lichtstärke J_{max} willkürlich gleich $970 = \cos^2 10° \cdot 10^3$ gesetzt. Aus der zugehörigen Kompensationsspannung V lassen sich dann unter der Voraussetzung einer linearen Beziehung zwischen beiden Größen nach dem $\cos^2$-Gesetz die Kompensationsspannungen für jedes Azimut berechnen und mit den wirklich gemessenen vergleichen. Ist Proportionalität vorhanden, so fallen die berechneten und gemessenen Werte zusammen, andernfalls müssen sich systematische Abweichungen Δ, deren Sinn an Hand der Fig. 1 sofort klar wird, zeigen. Tab. II gibt ein Beispiel für einige derartige Meßreihen an verschiedenen Zellen. Etwa vorhandener Dunkelstrom ist berücksichtigt.

Man sieht sofort das völlig verschiedene Verhalten der einzelnen Zellen; während bei VI. und I. die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom innerhalb der Meßfehler ziemlich vollkommen ist, zeigen II. und III. starke systematische Abweichungen in gleichem Sinn, d. h. die Photoströme sind in allen Fällen (in Richtung von großem nach kleinem J) größer, als das Proportionalitätsgesetz fordert. Die maximale gemessene Abweichung betrug ca. 30 Proz. Ferner sieht man, wie bei Veränderung der Lichtintensität von kleinen nach großen Werten das wirkliche Verhalten der Zellen durch Ermüdungs- bzw. Verzögerungserscheinungen verdeckt wird, so daß dann ebenfalls erhebliche Abweichungen von der Proportionalität auftreten. Derartige Meßreihen wurden für alle Zellen bei verschiedenen Belastungen und Wellenlängen aufgenommen. Es zeigte sich, daß nur für zwei Zellen (I und IV) das Proportionalitätsgesetz mit genügender Annäherung erfüllt ist, daß es für zwei andere (V und VI) nur unter gewissen Bedingungen und für die übrigen (II und III) überhaupt nicht gilt. Dabei ist keinerlei Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen zu bemerken, die eine Nichtproportionalität auf Ermüdungserscheinungen, mangelnde Leitfähigkeit der Schicht und dadurch verursachte Ladungsanhäufungen, Inhomogenität des Feldes u. a. zurückführten. Denn die Behandlung der Zellen war in allen Fällen die gleiche, und von den einwandfrei arbeitenden Zellen ist die eine völlig verspiegelt, die andere nicht, die eine besitzt ringförmige Anode, inhomogenes Feld und großen Elektrodenabstand, die andere netzförmige Anode, weitgehend homogenes Feld und kleinen Elektrodenabstand. Entsprechendes gilt für die übrigen Zellen, so daß das Verhalten derselben durchaus individuell und ohne Beziehungen zu den erwähnten Eigenschaften zu sein scheint. Dem Einwand, die Abweichungen könnten durch die Änderungen der Polarisationsrichtung des auffallenden Lichtes hervorgerufen sein, wurde dadurch begegnet, daß die in Betracht kommenden Zellen einmal feststehend untersucht und einmal an dem verlängerten Konus des Prismas P_2 befestigt und gleichzeitig mit diesem gedreht wurden, so daß die Schwingungsrichtung des Lichtes immer die gleiche blieb. In beiden Fällen ergaben sich die gleichen Resultate.

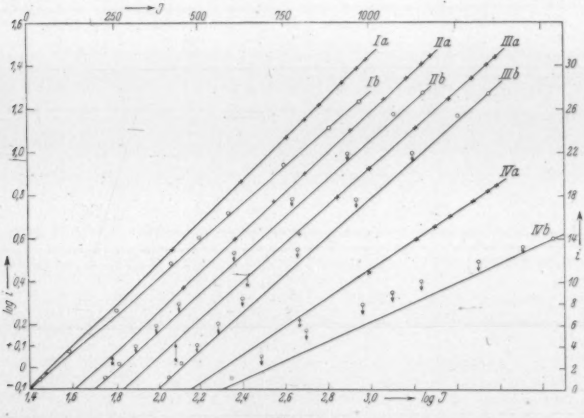


Fig. 4.

Wie aus Tab. II weiter hervorgeht, zeigen die Abweichungen bei den nicht proportional arbeitenden Zellen einen deutlichen Gang in dem Sinn, daß sie bei den relativ stärksten Intensitätsänderungen, also in der Nähe des Azimuts 45°, auch die größten Werte erreichen.

Dies legte die Vermutung nahe, daß die von Steinke in einem einzelnen Fall gefundene Beziehung $i^z = \text{konst.} J$ vielleicht von allgemeinerer Bedeutung sein konnte. In Fig. 4 sind für einige Meßreihen an den Zellen II und III einmal die Photoströme in Abhängigkeit von der Lichtintensität (Abszisse oben, Ordinate rechts; ⊙ Punkte) und gleichzeitig die zugehörigen Logarithmen gegeneinander aufgetragen (Abszisse unten, Ordinate links; × Punkte). Wie man sieht, ist die Gleichung $\log i = 1/z \cdot \log J + \text{konst.}$ mit großer Annäherung erfüllt selbst in den Fällen, wo die Abweichungen von der Proportionalität sehr groß sind. Nur bei sehr kleinen Lichtintensitäten treten auch hier Abweichungen auf, und zwar um so früher, je höher die Zellspannung und je kurzwelliger das Licht ist.

Diese Verhältnisse wurden in allen Fällen, in denen das Proportionalitätsgesetz nicht erfüllt war, wiedergefunden, so daß der Beziehung $i^z = \text{konst.} J$ offenbar eine allgemeinere Gültigkeit zuzukommen scheint. So besitzen auch die von Ives und Carruthers[1]) angegebenen Kurven für die gefundene Abhängigkeit von Photostrom und Lichtstärke in vielen Fällen die gleiche Form. Man könnte also in dieser Beziehung eine Regelmäßigkeit ähnlich der Schwarzschildschen für die Schwärzung photographischer Platten vermuten.

Um den Wert einer solchen Beziehung zu erkennen, bedurfte es sicherer Kenntnis a) über die Reproduzierbarkeit des z bei möglichst gleichen Versuchsbedingungen, b) über die Abhängigkeit des z von der Zellbelastung, der Wellenlänge und anderen äußeren Bedingungen. Nur bei genügender Reproduzierbarkeit des z lassen sich derartige Zellen unter Benutzung einer Eichkurve für photometrische Zwecke verwenden. Zur Prüfung auf Reproduzierbarkeit wurden an verschiedenen Tagen Strom-Intensitätskurven aufgenommen unter möglichst genau eingehaltenen äußeren Bedingungen, d. h. bei gleich langer Vorbelichtung, möglichst reinem monochromatischem Licht (enge Spalte und Jenaer Glasfilter), gleicher Zellspannung und Photostromstärke. Es zeigte sich, daß z zwar in einigen Fällen ähnliche Werte, meistens jedoch Schwankungen zeigte, die außerhalb der Fehlergrenze lagen. So ergab z. B. Zelle III für drei aufeinander folgende Messungen bei 436 mμ und 110 Volt Zellspannung die Werte $z = 1{,}035$; 1,059; 1,047. Die Abhängigkeit der „Zellkonstanten" von Zellspannung und Wellenlänge kann daher auch nur mit beschränkter Sicherheit angegeben werden. Tab. III gibt ein Beispiel für solche Messungen, die ebenfalls unter möglichst genau gleichen Bedingungen ausgeführt sind.

1) l. c.

Tabelle III.

Beispiel für die Abhängigkeit der Zellkonstanten z von Wellenlänge und Zellbelastung.

λ	436	404	366	313 mμ
60 Volt	1,028			
110 „	1,035	1,056	1,093	
130 „	1,039	1,069	1,121	
150 „	1,068	1,087	1,138	
170 „	1,167	1,144	1,207	
180 „				1,482

Die Ergebnisse sind denen Steinkes durchaus ähnlich. z wird kleiner mit zunehmender Wellenlänge und abnehmender Zellspannung, um bei sehr niedrigen Belastungen sich allmählich dem Wert 1 zu nähern. Es wäre von Interesse gewesen, die Messungen noch weiter ins Ultraviolette fortzusetzen, doch ließen sich wegen der mangelnden Durchlässigkeit der Prismen keine genügend großen Ströme mehr erreichen. Jedenfalls geht deutlich aus den erhaltenen Zahlen hervor, daß Zellen dieser Art für exakte Messungen nur verwendbar sind, wenn es sich um Nullmethoden handelt, bei denen alle derartigen Fehlerquellen eliminiert werden.

Während die Zellen I bis IV das jeder einzelnen charakteristische Verhalten qualitativ gleichartig immer wieder zeigten, unabhängig von Belastung und Wellenlänge, wenn auch in verschiedenem Ausmaß, war dies nicht der Fall bei Zelle V und VI. Hier traten vielmehr Erscheinungen auf, aus denen hervorgeht, daß selbst Zellen, die nach einer ersten Prüfung eine lineare Beziehung zwischen Photostrom und Lichtstärke aufzuweisen scheinen, unter Umständen doch erhebliche Abweichungen von der Proportionalität zeigen können. Zunächst bestätigte sich der schon früher gemachte Befund, daß manche Zellen mit sonst normalem Verhalten erst in der Nähe des Glimmpotentials Abweichungen von der Proportionalität aufweisen. Dies war der Fall bei Zelle VI; die bis zu Belastungen von ca. 130 Volt in genügender Annäherung lineare Strom-Intensitätsabhängigkeit ergab; oberhalb dieser Spannung jedoch nahm die Zellkonstante rasch größere Werte an und die Zelle zeigte durchaus das gleiche Verhalten wie die Zellen II und III. So erreichte z bei 150 Volt Spannung und 366 mμ schon den Wert 1,148. Dabei ist auffallend, daß diese Änderung des Verhaltens schon etwa 40 Volt unterhalb der Glimmspannung eintrat. Es zeigte sich späterhin, daß auch bei den Zellen I und IV bei sehr hohen Belastungen Abweichungen von der Proportionalität auftraten, wenn auch in bedeutend geringerem Maße. Ein sehr empfindlicher Nachweis solcher kleiner Differenzen ließ sich mit Hilfe einer Zweizellenanordnung nach

Tabelle IV.

Zelle V. $\lambda = 436\ m\mu$.

Zellspannung	30 Volt			70 Volt			100 Volt			120 Volt		
Azimut	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$ $\mp 0{,}01$	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$	Δ
10°		14,48			13,08			13,41			14,20	
20	13 18	13,27	+ 0 09	11,91	11,88	− 0,03	12,21	12,19	− 0,02	12,93	12,94	+ 0,01
30	11,20	11,35	+ 0,15	10,11	10,16	+ 0,05	10,37	10,38	+ 0,01	10,98	10,95	− 0,03
40	8,76	8,98	+ 0,22	7,91	8,00	+ 0,09	8,11	8,17	+ 0,06	8,59	8,60	+ 0,01
45	7,47	7,70	+ 0,23	6,74	6,82	+ 0,08	6,91	6,98	+ 0,07	7,32	7,31	− 0,01
50	6,17	6,39	+ 0,22	5,57	5,64	+ 0,07	5,71	5,77	+ 0,06	6,05	6,06	+ 0,01
60	3,73	3,90	+ 0,17	3,37	3,42	+ 0,05	3,46	3,50	+ 0,04	3,66	3,66	0
70	1,75	1,83	+ 0,08	1,58	1,58	0	1,62	1,61	− 0,01	1,71	1,70	− 0,01
80	0,45	0,42	− 0,03	0,41	0,38	− 0,03	0,42	0,40	− 0,02	0,44	0,42	− 0,02

Zellspannung	130 Volt			140 Volt			150 Volt		
Azimut	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$	Δ	$V_{ber.}$	$V_{gem.}$	Δ
10°		14,35			14,26			13,28	
20	13,07	13,08	+ 0,01	12,98	12,96	− 0,02	12,09	12,06	− 0,03
30	11,10	11,09	− 0,01	11,03	10,96	− 0,07	10,27	10.17	− 0,10
40	8,68	8,65	− 0 03	8,63	8 56	− 0 07	8,04	7,86	− 0 18
45	7,40	7,36	− 0,04	7,35	7,26	− 0,09	6,85	6,60	− 0,25
50	6 11	6 06	− 0,05	6,08	5,93	− 0,15	5,66	5,40	− 0,26
60	3,70	3,66	− 0,04	3,68	3,56	− 0,12	3,42	3,19	− 0,23
70	1,73	1,68	− 0,05	1,72	1,62	− 0,10	1,60	1,40	− 0,20
80	0,45	0,42	− 0,03	0,44	0,40	− 0,04	0,41	0,34	− 0,07

v. Halban und Siedentopf[1]) führen. Schaltet man in die beiden Lichtwege zwei gleich lange, etwa mit Wasser gefüllte Tröge ein, kompensiert die Photoströme auf Null und ersetzt dann das Wasser durch eine absorbierende Lösung, so muß bei proportional arbeitenden Zellen die Kompensation erhalten bleiben, während selbst geringe Abweichungen sich durch das Herauslaufen des Elektrometerfadens bemerkbar machen.

Noch auffallender ist das Verhalten der Zelle V, wie aus der folgenden Tab. IV hervorgeht, in der wiederum, wie in Tab. II, die von J_{max} aus berechneten und gemessenen Kompensationsspannungen für verschiedene Belastungen nebeneinander aufgetragen sind. Zelle V wurde deshalb besonders genau untersucht, weil die (unverspiegelte) Zelle IV, nach deren Vorbild sie neu hergestellt wurde, das wünschenswerte einfachste Verhalten am angenähertsten gezeigt hatte.

Die Abweichungen liegen hier bei niedrigen Belastungen, wie früher, in Richtung zu großer Photoströme, um bei mittleren Belastungen zu verschwinden, so daß lineare Abhängigkeit vorhanden ist, und bei hohen Belastungen wieder aufzutreten, jedoch in Richtung zu kleiner Photoströme. Das entspricht also einem Wandern der „Zellkonstanten" von Werten > 1 über 1 zu Werten < 1. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei anderen Wellenlängen auf, teilweise sogar noch ausgeprägter, wobei ferner die Übergangsgrenzen verschoben sind. (Der Befund, daß Abweichungen nach beiden Richtungen hin stattfinden können, deckt sich auch mit gewissen Beobachtungen von Ives, der allerdings sämtliche Abnormitäten durch Verspiegelung der Zellen vermeiden zu können glaubte.)

IV. Zusammenfassend läßt sich etwa folgendes sagen: Die von Steinke in einem Einzelfall gefundene Beziehung $i^z = c \cdot J +$ konst. ist bei allen untersuchten Zellen mit genügender Annäherung erfüllt; die Zellkonstante z ist nur in einigen Fällen praktisch gleich 1 und genügend von Belastung und Wellenlänge unabhängig; in anderen Fällen dagegen weicht sie erheblich von 1 ab und variiert mit Belastung und Wellenlänge; das Vorzeichen von z kann sich bei derselben Zelle mit den Betriebsbedingungen ändern; außerdem ist z durchaus nicht in dem Maße reproduzierbar, daß die Empfindlichkeit der Zellen zu absoluten Messungen in Einzellenanordnungen ausgenützt werden könnte.

Für den praktischen Gebrauch gasgefüllter Zellen für photometrische Zwecke großer Genauigkeit ergibt sich daraus die Notwendigkeit einer systematischen Prüfung jeder einzelnen Zelle bei

1) Zeitschr. physik. Chem. **100**, 208, 1923.

verschiedenen Belastungen und verschiedenen Wellenlängen. Die theoretische Deutung der Ergebnisse erscheint zunächst noch schwierig. Die von Carruthers gegebene Deutung, es handele sich bei den Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz um Ermüdungserscheinungen, die in den ersten Sekunden nach der Belichtung auftreten, wird der Erscheinung wohl kaum gerecht, daß bei derselben Zelle Abweichungen nach oben und nach unten auftreten können. Ebensowenig ist ein Zusammenhang zwischen dem Verhalten der „Zellkonstanten" und äußeren Bedingungen, etwa der Verspiegelung, der Homogenität bzw. Inhomogenität des Feldes, der Benutzungsdauer oder der Glimmspannung zu ersehen. Hier müssen weitere systematische Untersuchungen erst Klarheit schaffen. Insbesondere erscheint die Beantwortung der Frage als äußerst dringend, ob es nicht wenigstens gelingt, die Eichbarkeit der Zellen auf eine sicherere Grundlage zu stellen.

Die Messungen sind im Rahmen einer systematischen Untersuchung über lichtelektrische Polarimetrie[1]) ausgeführt worden, welche von seiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Beschaffung der Apparate und ein mir gewährtes Forschungsstipendium ermöglicht wurde. Ich möchte hierfür meinen ergebensten Dank zum Ausdruck bringen, ebenso Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Dimroth für die leihweise Überlassung von Photozellen und Herrn Prof. Dr. L. Ebert für freundliche Unterstützung und Ratschläge.

1) L. Ebert und G. Kortüm, erscheint demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem.

Würzburg, Physikal.-Chem. Abteilung des Chem. Instituts der Universität.

(Eingegangen 6. März 1931.)

Über das dielektrische Verhalten der Methylamine.

Von O. Steiger.

Die vorliegende Arbeit behandelt das dielektrische Verhalten von Mono-, Di- und Trimethylamin im gasförmigen Zustand. Die bei den Untersuchungen benutzte Apparatur hat sich im Verlaufe meiner Zusammenarbeit mit R. Sänger entwickelt. Im Prinzip ist bereits eine Darstellung derselben in einer früheren Veröffentlichung erfolgt[1]). Daher können wir uns hier im wesentlichen auf die Wiedergabe einzelner Neuerungen, die von einiger Bedeutung sind, beschränken. Im weiteren verzichten wir auch auf die Wiedergabe des Auswertungsverfahrens, das eingehend in der zitierten Veröffentlichung erörtert wurde.

1) R. Sänger und O. Steiger, Helv. Phys. Acta **1**, 369, 1928; s. a. **2**, 136, 411, 1929.

I. Apparatur.

Neben der Kenntnis des Temperaturverlaufes der Dielektrizitätskonstanten eines Gases ist für eine genaue Bestimmung des elektrischen Momentes auch eine genaue Ermittlung der Zustandsgleichung des Gases unerläßlich, weil die Molekülzahl pro ccm für die bei der Messung benutzten Gaszustände bekannt sein muß[1]). Entsprechend unserem Meßverfahren ist der Temperaturverlauf des Druckes für konstante Dichte zu ermitteln. Ferner muß durch eine zweite Messung die verwendete Dichte bestimmt werden können. Diese Dichtemessung wird jeweils für die tiefste Versuchstemperatur ausgeführt.

Für die Ermittlung des Temperaturganges des Druckes wird die in Fig. 1 wiedergegebene, aus

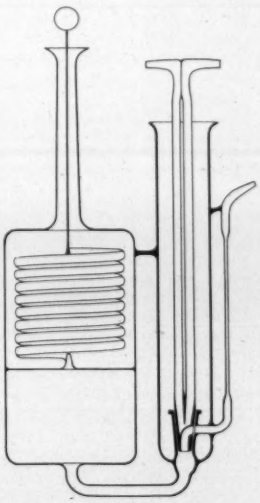


Fig. 1.

Quarz hergestellte Apparatur verwendet. Eine Gaskammer, in welche die zu untersuchenden Dämpfe abgefüllt werden, steht in direkter Verbindung mit dem Innern einer Manometerspirale. Ein am Ende der Spirale angesetzter

1) Eine genaue Darlegung dieser Verhältnisse ist in der Notiz von R. Sänger, Physik. Zeitschr. **31**, 306, 1930, zu finden.

Quarzstab trägt einen Spiegel, mit Hilfe dessen die Verdrehungen der Spirale optisch sichtbar gemacht werden. Auf den Hals des die Spirale umhüllenden Gefäßes ist ein Messingkopf mit Fenster aufgesetzt, der oben auch die Zuleitung zur Pumpe, Gasbombe und *Hg*-Manometer trägt. Verbindet man Gaskammer und Hüllgefäß, so stellt sich die Spirale in die Nullage. Um nun den Druck eines in der Gaskammer eingeschlossenen Gases zu bestimmen, hat man den Druck im Hüllgefäß so zu verändern, daß die Spirale in die Nullage zurückkehrt. Dann sind die Drucke innerhalb und außerhalb der Spirale einander gleich und derjenige des Hüllgefäßes kann an einem angeschlossenen *Hg*-Manometer abgelesen werden.

Das Hüllgefäß befindet sich bis zum engen Hals im Temperaturbad; die ganze Spirale steht daher auf derselben Temperatur wie die Gaskammer, so daß bei Gasen mit hohen Siedepunkten keine Kondensation in kältere Gebiete stattfinden kann.

Der Abschlußhahn des Gasraumes (Fig. 1) ist, um ein Eindringen des Öls des Temperaturbades in den Schliff zu verhindern, mit einem starken Quarzrohr umgeben, das bis außerhalb des Temperaturbades führt und dort in einem Träger eingespannt ist.

Bei höheren Temperaturen muß der Schliff des Hahnes gekühlt werden, damit nicht das immer dünnflüssiger werdende Fett den Schliff verläßt und in den Gasraum hinunter fließt. Der zur Betätigung des Hahnes nach außen führende Quarzstab ist in zwei Rohre unterteilt, die als Zu- und Ableitung für das Kühlwasser dienen. Eine in der oberen Hälfte des Konus eingebaute Scheidewand soll eine intensivere Bespülung der inneren Schliffwand garantieren.

Zur Dichtung des Schliffes wurde ein hochsiedendes Vakuumfett benutzt. Über 50° C verläßt dieses Fett den Schliff. Die Temperatur des Schliffes muß daher mit Hilfe eines in die Kühlleitung eingebauten Boilers auf etwa 40—45° C gehalten werden. Die untersuchten Amine haben Siedepunkte von max 7° und außerdem liegen die benützten Drucke alle unter einer Atmosphäre, so daß also der der Kühltemperatur entsprechende Sättigungsdruck nicht erreicht werden kann und daher Kondensation ausgeschlossen ist. Mit Stickstoff, der in diesem Bereich dem Gasgesetz folgt, sind Probeversuche gemacht worden, um festzustellen, ob nicht die mit dem Gas in Berührung stehende kleine Fläche des gekühlten Hahnes bei den obersten Temperaturen eine meßbare Druckverminderung hervorrufen würde. Alle Versuche ergaben, daß der Druckverlauf im ganzen Bereich genau dem vom Gasgesetz geforderten entspricht und daß daher der Einfluß der Kühlung sich innerhalb des Meßfehlers von $\pm 1/10$ mm *Hg* sich bewegt.

Um eine von der Temperatur des Ölbades unabhängige Nullage des Manometers zu erreichen, ist der Quarzapparat am oberen Ende des Schutzrohres für den Abschlußhahn mit einem aus wassergekühlten Messingröhren konstruierten Träger verschraubt. Dasselbe geschieht mit der Beleuchtungsvorrichtung für den Manometerspiegel. Beide Träger befinden sich in unmittelbarer Nähe der das Temperaturbad isolierenden Holzkiste und sind mit einem in die Mauer eingelassenen U-Eisen verschraubt. Es gelingt auf diese Weise, die Verschiebungen der Nullagen auf ein Minimum zu reduzieren und ferner den Apparat unabhängig von den Erschütterungen zu machen, die stets vom Antriebsmotor über die Rührerwelle auf Ölkessel und Kiste übertragen werden.

Auch das Meßverfahren ist vereinfacht worden, indem nun ein und dieselbe, bei der untersten Versuchstemperatur eingelassene Gasmenge bis zur obersten Temperatur durchgemessen werden kann. Zur Kontrolle wird jeweilen eine Gasmenge bei der zweituntersten Temperatur auf den in der ersten Messung bestimmten Druck abgefüllt und bis oben durchgemessen. Die hierbei aufgetretenen Abweichungen zwischen erster und zweiter Meßreihe sind kleiner als $\pm 1/5$ mm.

Zur Messung des (den oben bestimmten Gasdrucken entsprechenden) Absolutwertes der Dichte benutzen wir ein in Fig. 2 abgebildetes, aus

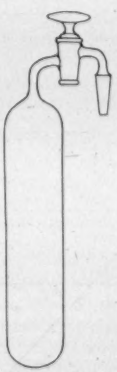


Fig. 2.

Quarz hergestelltes Gefäß, welches mittelst einem nachstehend beschriebenen Apparat bei der untersten Versuchstemperatur auf den gewählten Anfangsdruck abgefüllt wird. Nach sorgfältiger Reinigung des Anschlußschliffes wird das Gefäß

gewogen, sodann mit einer *Hg*-Dampfstrahlpumpe ausgepumpt und nochmals in evakuiertem Zustand gewogen. Die Gewichtsdifferenz zwischen erster und zweiter Wägung ist identisch mit dem Gewicht der eingeschlossenen Gasmenge. Das Volumen des Gefäßes ist aus einer dritten Wägung (das Gefäß ist vollständig mit Quecksilber gefüllt) bestimmt worden zu $V = 95{,}90\,\mathrm{cm}^3$. Die Brauchbarkeit dieser Methode hängt im wesentlichen vom erreichbaren Reinigungszustand des Anschlußschliffes ab. Die Versuche zeigen, daß das Fett mit Äther ohne weiteres derart entfernt werden kann, daß die bei mehrmaligem Einfetten nach jeder Reinigung bestimmten Schliffgewichte weniger als 10^{-4} g voneinander abweichen. Außerdem ergab mehrfaches Abfüllen desselben Gases und Bestimmen der jeweiligen Gewichte der Gasmengen maximale Differenzen von 2 ‰. Diese Genauigkeit ist etwas größer als die bei den elektrischen Messungen erreichte und darf daher als für unsere Zwecke vollständig genügend angesprochen werden.

Der Apparat, der zum Abfüllen des Quarzgefäßes dient, ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Das Gas bzw. die Flüssigkeit, tritt über das Verdampfungsgefäß V_H und den Messinghahn H in das Quarzgefäß ein, das auf einen Invarstahlkonus K eingeschliffen ist. Der Messinghahn ist so konstruiert, daß das Öl des Temperaturbades nicht in den Schliff eindringen kann. Am Ende der Leitung sitzt, ebenfalls auf einem Invarstahlkonus ein Quarzspiralmanometer, das genau gleich gebaut ist, wie das in der ersten Apparatur beschriebene. Die Anordnung gestattet, bei geschlossenem Messinghahn den Druck im Gasgefäß zu messen und durch Absaugen oder Zugeben von Gas auf einen bestimmten Wert einzuregulieren. Ist dies geschehen, so wird der Hahn des Quarzgefäßes geschlossen und dieses zum Wägen herausgenommen.

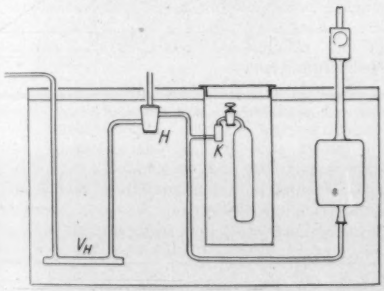


Fig. 3.

Der Apparat steht als ganzes in einem Temperaturbad; das Quarzgefäß ist, um es vom Öl abzuschließen, von einer Messinghülle umgeben. Der Deckel des Hüllgefäßes trägt eine Vorrichtung, mittelst derer der Quarzhahn von außen geschlossen werden kann.

Das Hüllgefäß trägt oben einen Ring, der mit dem Deckel des etwa 20 Liter Öl fassenden Aluminiumkessels verschraubt ist. Das Öl des Bades wird durch eine am Boden des Kessels montierte auf einen Eternitring aufgewickelte Widerstandsspirale elektrisch geheizt. Eine senkrechte, im Deckel gelagerte Welle trägt einen zweiflügeligen Rührer, der direkt über der Heizspirale das Öl in Zirkulation versetzt.

Der Kessel steht, um allzu großen Wärmeverlusten vorzubeugen, in einer mit Eternit ausgekleideten Holzkiste. Zwischen Eternit und Holz wurde eine etwa 5 cm starke Sandschicht eingefügt und die Kiste oben mit Eternittafeln zugedeckt, die mit den nötigen Aussparungen versehen waren.

Es sei hier noch bemerkt, daß für den zuvor beschriebenen Quarzapparat (Fig. 1) dasselbe Temperaturbad benutzt wird. Es müssen lediglich Deckel des Ölkessels und Eternitdeckel der Kiste ausgewechselt werden.

Im folgenden geben wir noch eine kurze Übersicht über den elektrischen Teil der Apparatur. Die Dielektrizitätskonstante der Gase und Dämpfe messen wir mittelst einer Schwebungsmethode nach Preuner und Pungs[1]). Wir vergleichen den Schwebungston zweier Schwingungskreise mit dem Ton einer Stimmgabel. Der Schwingungskreis I liefert die Vergleichsschwingungen, auf welche die Schwingungen des Kreises II abgestimmt werden bis Tongleichheit des Schwebungstones mit dem Stimmgabelton erreicht ist.

Große Anforderungen müssen an die Konstanz der Frequenz beider Schwingungskreise gestellt werden; mit Erfolg haben wir als Generatorröhren für beide Schwingungskreise getrennt je eine Verstärkerröhre Cunningham CX 371 A verwendet (thorierter Heizdraht), betrieben mit 120 Volt Anoden- und 20 Volt negativer Gittervorspannung und einem Heizstrom von 0,25 Amp. Schon nach kurzer Betriebszeit stellen sich stationäre Temperaturverhältnisse ein. Zur Erreichung weitgehender Konstanz der Frequenz beider Kreise bedürfen die Anoden- und die Heizbatterien besonderer Sorgfalt in der Behandlung. Für die Anoden und Gitterbatterien verwenden wir Bleiakkumulatorenblocks der Akkumulatorenfabrik Oerlikon.

1) Preuner und Pungs, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.

In Fig. 4 ist die Schaltung des Vergleichs-schwingungskreises I schematisch dargestellt. Die Induktivität L besteht aus 80 Windungen von emailliertem 1 mm dickem Kupferdraht, aufgewickelt auf einem Mikafilrohr von 100 mm Durchmesser. Der Kondensator C besteht aus beidseitig elektrolytisch verkupferten Glimmerplättchen, die durch zwei miteinander verschraubte Messingplatten zusammengepreßt werden. Der

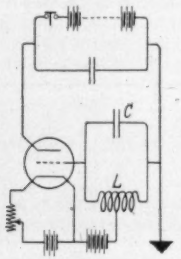


Fig. 4.

Kapazitätswert von C beträgt etwa 1800 cm und die Frequenz der Schwingungen etwa $150000\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Der zweite Schwingungskreis ist, wie sein Schaltungsschema Fig. 5 zeigt, in wesentlichen gleich aufgebaut, wie der erste Kreis, nur setzt sich die Gesamtkapazität K des Kreises aus verschiedenen Teilkapazitäten zusammen. C_v und C_g sind Gaskondensatoren, die genau gleich

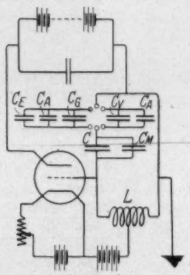


Fig. 5.

gebaut sind und im selben Temperaturbad stehen. Während C_v und C_g abwechslungsweise mit ihren Zusatzkondensatoren C_A und C_E bzw. C_A über eine Wippe in den Schwingungskreis eingeschaltet werden können, liegen C und C_M fest im Schwingungskreis. Füllt man C_v und C_g mit Stickstoff auf gleichen Druck, so kann man die Ausgleichskondensatoren C_A so regulieren, daß der Schwebungston der Schwingungskreise I und II für beide Wippenstellungen gleich ist dem Ton der Stimmgabel. Ersetzt man hierauf den Stickstoff in C_g durch das zu untersuchende Gas, so erfährt der Kapazitätswert C_g eine Veränderung ΔC_g, die man durch eine entsprechende Veränderung ΔC_M am Meßkondensator C_M wieder so kompensiert, daß Schwebungs- und Stimmgabelton übereinstimmen. Schaltet man C_v wieder in den Kreis, so muß, wenn die Frequenzen der Kreise konstant geblieben sind, C_M bei Tongleichheit auf den Anfangswert zurückkehren. Wird nachträglich C_g mit Stickstoff gefüllt (auf gleichen Druck wie zuvor), so muß sich wieder, wenn die Betriebsverhältnisse konstant geblieben sind, für beide Wippenstellungen derselbe Schwebungston ergeben. Wir besitzen darin ein ausgezeichnetes Kriterium für die Genauigkeit der dielektrischen Messungen.

C_M ist ein Seibtscher Präzisions-Dreh-Kondensator, versehen mit Schneckengetriebe, das Einstellungen auf $^1/_{100}$ Skalenteil abzulesen gestattet. Durch Einbau in ein Messinggehäuse ist der Kondensator statisch geschützt. Sein maximaler Kapazitätswert beträgt 2000 cm. Um eine möglichst große Meßempfindlichkeit zu erhalten, ist C_M parallel zum Blockkondensator C, dessen Kapazitätswert 18000 cm beträgt, geschaltet. C besteht wiederum aus verkupferten Glimmerplättchen.

Die beiden Zusatzkondensatoren C_A, sowie auch C_E sind mit Gehäuse versehene Drehkondensatoren von je 40 cm maximal Kapazität. C_E besitzt eine Einstellungsvorrichtung mit Schneckengetriebe und dient dazu, vorgängig jeder Messung die Konstanten a und b der Empfindlichkeitsgleichung

$$\Delta C_g = a\,\Delta C_M + b\,\Delta C_M^2$$

experimentell zu bestimmen. Diese Bestimmung verlangt die genaue Kenntnis der Kapazitätsdifferenzen dreier Einstellungen der Schnecke von C_E. Die Kapazitätsdifferenzen ΔC_{E_1} zwischen Stellung 1 und Stellung 2 der Schnecke, und ΔC_{E_2} zwischen Stellung 1 und Stellung 3 sind vom eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht in Bern geeicht worden. Ihre Beträge sind:

$$\Delta C_{E_1} = 5{,}52 \pm 0{,}02\ \mathrm{cm}$$
$$\Delta C_{E_2} = 11{,}00 \pm 0{,}02\ \mathrm{cm}.$$

Die beiden Gaskondensatoren C_v und C_g bestehen aus neun 20 cm langen Messingzylindern, welche innen und außen abgedreht sind. Der äußerste Zylinder hat einen Durchmesser von 80 mm, der innerste 40 mm. Die geraden und ungeraden Zylinder bilden je ein System und werden oben und unten durch je einen Bügel in konzentrischer Lage festgehalten. Die Isolation der beiden oberen und unteren Bügel geschieht

durch einen Quarzring. Das Ganze wird vermittelst zweier Schraubenmuttern, die auf einem in der Mitte durchgehenden Schraubenbolzen sitzen, zusammengehalten. Beide Kondensatoren sind tief vergoldet, um allfälligen chemischen

Fig. 6.

Reaktionen zwischen Gas und Kondensatoroberfläche vorzubeugen. Fig. 6 zeigt ein Bild der Kondensatoren.

Die Kondensatoren sind am Deckel zweier inwendig vernickelten Messingkessel eingeschraubt. Deckel und Kessel sind aufeinander konisch eingeschliffen. Das erste Zylindersystem des Kondensators steht daher in direkter elektrischer Verbindung mit dem Kessel, während die Zuleitung zum zweiten System sorgfältig isoliert ins Innere des Kessels geführt werden muß.

Diese Verbindung geschieht über einen Quarz-Invar-Doppelschliff, wie er in Fig. 7 dargestellt ist. Ein Kupferdraht führt vom isolierten Kondensatorsystem durch ein im unteren Invarkonus eingesetztes Quarzröhrchen zu einem aufgelöteten, mit Woodschem Metall gefüllten, Kupfertiegelchen. Von oben greift ein am oberen Invarkonus eingelöteter Kupferdraht ins Innere des Tiegelchens und stellt so über das Woodsche Metall den Kontakt her. Der obere Invarkonus trägt als Verlängerung eine Messingstange, die bis außerhalb des Temperaturbades reicht und durch ein an den Quarzdoppelschliff angeblasenes Quarzrohr geschützt wird.

Der Deckel trägt ferner, hart eingelötet, ein Messingrohr für die Gaszufuhr, welches zugleich als elektrische Zuleitung für das mit dem Kessel verbundene Kondensatorsystem dient. Während das Zuleitungsrohr zum Kessel des Kondensators C_v, der nur Stickstoffüllung erhält, keine weiteren Vorrichtungen braucht, führt das Zuleitungsrohr zum Dampfkessel mit dem Kondensator C_g zuerst zu einem Verdampfungsgefäß, das tiefer liegt als die Eintrittsöffnung in den Kessel und hierauf über einen von außen bedienbaren Messinghahn ins Innere des Kessels. Zwischen Hahn und Kessel sitzt auf einem Invarkonus ein Quarzspiralmanometer von gleicher Konstruktion, wie oben (Zustandsgleichung). Als Dichtungsmittel für alle Quarz-Invarstahlschliffe, sowie auch für den Schliff zwischen Deckel und Kessel, diente Woodsches Metall.

Die Messung der Kapazität beider Zylinderkondensatoren erfolgte bei einer Temperatur von 120° C und ergab für beide Kondensatoren den Wert

$$C_g = C_v = 2071 \pm 4 \text{ cm}.$$

Dieser Wert erfährt für die verschiedenen Meßtemperaturen kleine Verschiebungen wegen der Wärmeausdehnung der Kondensatorzylinder. Da

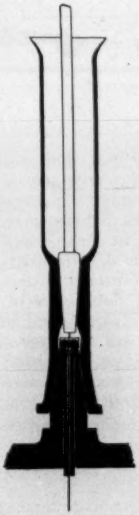


Fig. 7.

diese Verschiebungen von der gleichen Größenordnung sind, wie die Kapazitätszunahmen zufolge der verschiedenen dielektrischen Mittel, lassen sie sich leicht experimentell bestimmen.

Die gemessenen Verschiebungen ΔC_M für Temperatursprünge Δt von 40° C entsprechen einer Kapazitätszunahme von 1,50 cm. Zum selben Resultat führt auch die Rechnung auf Grund der genauen Konstruktionsdaten. Die gefundenen kleinen Temperaturverschiebungen der Kapazitätswerte sind in der Auswertung der Meßergebnisse mitberücksichtigt.

Die Verwendung eines zweiten Gaskondensators C_v, welcher abwechslungsweise mit C_g mittelst einer Wippe in den Schwingungskreis eingeschaltet und kompensiert wird, hilft mit die Methode von kleinen Frequenzschwankungen, deren Ursache entweder in Spannungsschwankungen der Batterien oder Temperaturschwankungen der Zimmerluft liegen können, unabhängig zu machen und erhöht dadurch die Genauigkeit der elektrischen Messungen.

Anfänglich wurde mit einer offenen Quecksilberwippe gearbeitet; sie beeinträchtigte aber sehr die Konstante der Frequenz.

Eine neue geschlossene Quecksilberwippe, in Fig. 8 abgebildet, hat seither vollkommen störungsfrei gearbeitet. Sie besteht aus einem

Fig. 8.

Jenaer Glasrohr mit drei Ausbuchtungen für Platindrahteinführungen, die als Verlängerung gut biegsame Kupferlitzen tragen. Damit beim Umschalten die Schwingungen nicht unterbrochen werden, ist die Quecksilberfüllung so abgeglichen, daß in der Horizontalstellung gerade noch alle drei Kontakte miteinander verbunden sind. Vor dem Zublasen wird das Rohr sorgfältig gereinigt, evakuiert und hierauf mit reinem Wasserstoff bis auf ungefähr eine Atmosphäre Druck gefüllt. Der Wasserstoff verhindert jede Funkenbildung, wodurch auch keine Widerstands- und Kapazitätsänderungen eintreten.

II. Die Meßresultate.

Die untersuchten Substanzen wurden von der Firma Kahlbaum in Ampullen abgefüllt bezogen, extra rein für wissenschaftliche Zwecke. Da vorhandene Spuren gelösten Wassers die Meßresultate stark beeinflussen würden, mußten die Substanzen vor jeder Messung getrocknet werden. Da kein Gummi usw. verwendet werden darf, sind die Trocknungsgefäße mit allen Glaszuleitungen verblasen worden.

Die Siedepunkte der drei Gase sind

Methylamin	$-6{,}5^0$
Dimethylamin	$+7{,}4^0$
Trimethylamin	$+3{,}5^0$.

Assoziation, die sich in der Nähe des Siedepunktes bemerkbar macht, verlangt die Wahl geringer Gasdichten oder die Höherlegung der untersten Meßtemperatur. Bei den vorliegenden Aminen ist die Dielektrizitätskonstante relativ sehr klein, so daß, um eine annehmbare Meßgenauigkeit zu erhalten, das Arbeiten mit größeren Dichten vorzuziehen ist.

Die Beobachtung des Druckes im gewählten Temperaturbereich hat ergeben, daß nur Dimethylamin zwischen 25° und 145° durchwegs geradlinigen Verlauf zeigt, während die beiden andern Substanzen dies erst von 65° an tun. Zwischen 25° und 65° nimmt hier der Druck, auch bei ganz geringen Dichten, stärker zu und zwar steigt er jeweilen auf Werte, die etwa 10 Proz. höher liegen, als die nach Gasgesetz errechneten. Außerdem fiel beim Abfüllen bei 25° an beiden Substanzen auf, daß der Druck einer abgeschlossenen Gasmenge vorerst ziemlich stark fiel und sich jeweilen erst nach ungefähr einer halben Stunde auf einen konstanten Wert einstellte. Diese Erscheinungen lassen darauf schließen, daß das Gas von den Wänden adsorbiert und mit steigender Temperatur wieder abgegeben wird, so daß bei 65° die ganze Adsorbtionsschicht wieder verschwunden ist. Methylamin und Trimethylamin wurden aus diesem Grunde zwischen 65° und 185° untersucht.

Die nachfolgenden drei Tabellen zeigen in der ersten Kolonne die Temperaturen, bei denen beobachtet wurde, in der zweiten Kolonne die nach Gasgesetz, in der dritten die nach van der Waals berechneten und in der vierten die gemessenen Werte des Druckes.

Tabelle I.

Methylamin.

T	p Gasgesetz	p v.d.Waals	p experim.
338,0	45,08	45,08	45,08
378,0	50,41	50,44	50,47
418,0	55,75	55,81	55,87
458,0	61,08	61,17	61,29

Tabelle II.

Dimethylamin.

T	p Gasgesetz	p v.d.Waals	p experim.
298,0	34,17	34,17	34,17
338,0	38,76	38,79	38,95
378,0	43,34	43,41	43,73
418,0	47,93	48,04	48,49

Tabelle III.

Trimethylamin.

T	p Gasgesetz	p v.d.Waals	p experim.
338,0	36,52	36,52	36,52
378,0	40,84	40,87	40,97
418,0	45,16	45,23	45,43
458,0	49,49	49,59	49,88

Für die Berechnung der van der Waalsschen Konstanten und damit der Drucke benutzen wir die in der folgenden Tab. IV aufgeführten, aus Landolt-Börnstein entnommenen kritischen Daten.

Tabelle IV.

	T_K	p_K	Beobachter
NH_2CH_3	428,0°	72,0 at.	Vincent et Chappuis 1886
$NH(CH_3)_2$	437,7°	52,4 at.	Berthoud 1917
	436,0°	56,0 at.	Vincent et Chappuis 1886
$N(CH_3)_3$	433,5°	41,0 at.	Vincent et Chappuis 1886

Die beigefügten neueren Messungen von Berthoud geben einigen Aufschluß über die Genauigkeit der übrigen Daten.

Die Tab. V gibt die aus den kritischen Daten mittelst der Ausdrücke

$$b = \frac{R T_k}{8 p_k}, \quad a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(R T_k)^2}{p_k}.$$

berechneten Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T.$$

Tabelle V.

	NH_2CH_3	$NH(CH_3)_2$	$N(CH_3)_3$	
a	0,733 10^{12}	1,057 10^{12}	1,319 10^{12}	Dyn cm^4
b	61,0	85,6	108,4	cm^3

Aus den Anfangsdrucken sind hierauf die Molvolumina und der Druckverlauf berechnet worden. Wie die folgende Tab. VI, in der die Resultate der Dichtemessungen zusammengestellt sind, zeigt, sind die nach van der Waals berechneten Werte der Molvoluma um einige Promille verschieden von den aus den Dichtemessungen ermittelten.

In der ersten Zeile der Tab. VI sind die als Differenz aus erster und zweiter Wägung bestimmten Gewichte der abgefüllten Gasmengen aufgeführt. Die zweite und dritte Zeile enthalten die aus den Gasgewichten berechneten Gasdichten und zugehörigen Molvolumina. Dann folgen die aus dem van der Waalsschen und dem Gasgesetz, bei Verwendung des Anfangsdruckes sich ergebenden Werte der Molvolumina.

Die Wägungen konnten auf $^1/_{20}$ Milligramm genau ausgeführt werden. Für die Gasgewichte hat man daher mit einem Fehler von $^1/_{10}$ mg zu rechnen, woraus die für v angegebenen Meßfehlergrenzen folgen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die vorliegenden Messungen die Notwendigkeit

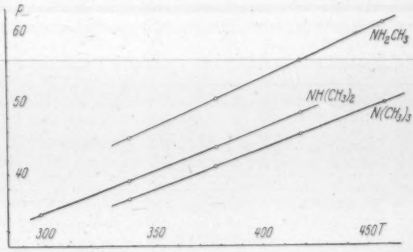


Fig. 9.

einer experimentellen Überprüfung des Druckverlaufes und der Dichte durchaus bestätigen. Nur in den Fällen, wo der zu untersuchende Temperaturbereich und die dabei verwendeten Drucke sehr weit vom Siedepunkt bzw. vom

Tabelle VI.

	NH_2CH_3	$NH(CH_3)_2$	$N(CH_3)_3$	
Experimentell bestimmtes Gasgewicht . . .	0,0637 ± 0,0001	0,0801 ± 0,0001	0,0980 ± 0,0001	gr
Gasdichte ϱ	0,000664	0,000835	0,001022	gr cm^{-3}
Molvolumen v	46760 ± 60	53970 ± 60	57810 ± 60	cm^3
Molvolumen nach v. d. Waals	46540	54030	57350	cm^3
Molvolumen nach Gasgesetz	46740	54370	57700	cm^3

Sättigungsdruck entfernt liegen, stimmt das wirkliche Verhalten der Gase mit dem vom van der Waalsschen Gesetz geforderten derart überein, daß durch die experimentelle Bestimmung der Zustandsgleichung keine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmung des elektrischen Momentes erreicht wird.

Die beigefügte graphische Darstellung, Fig. 9, zeigt den experimentell bestimmten Druckverlauf der drei Gase als Funktion der Temperatur; die Messung der Dielektrizitätskonstanten ε wird hernach bei den den Meßtemperaturen zugehörigen experimentell bestimmten Gasdrucken ausgeführt.

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen sind in den folgenden drei Tabellen VII, VIII und IX zusammengestellt.

Tabelle VII.

Methylamin.

T	$10^3/T$	$(\varepsilon-1)\ 10^5$	P cm³
338,0	2,9586	265,5 ± 0,5	41,33
338,0	2,9586	265,0 ± 0,3	41,25
378,0	2,6455	244,1 ± 0,5	38,00
418,0	2,3923	230,7 ± 0,8	35,92
458,0	2,1834	218,4 ± 0,5	34,00

Tabelle VIII.

Dimethylamin.

T	$10^3/T$	$(\varepsilon-1)\ 10^5$	P cm³
298,0	3,3557	204,2 ± 0,8	36,71
298,0	3,3557	203,7 ± 0,8	36,62
338,0	2,9586	190,5 ± 1,0	34,25
378,0	2,6455	180,9 ± 1,1	32,52
418,0	2,3923	173,1 ± 0,9	31,12
418,0	2,3923	173,4 ± 0,7	31,18

Tabelle IX.

Trimethylamin.

T	$10^3/T$	$(\varepsilon-1)\ 10^5$	P cm³
338,0	2,9586	145,7 ± 0,5	28,06
338,0	2,9586	145,4 ± 0,7	28,00
378,0	2,6455	142,9 ± 1,2	27,52
418,0	2,3923	139,4 ± 0,9	26,85
458,0	2,1834	136,4 ± 0,7	26,27

Die erste Kolonne enthält die absolute Temperatur, die zweite den mit 10^3 multiplizierten reziproken Wert derselben, die dritte, die gemessene Dielektrizitätskonstante ε und die letzte Kolonne die aus den Meßdaten sich ergebenden Molekularpolarisationen

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho}.$$

Fig. 10 stellt den Verlauf von P als Funktion von $10^3 \frac{1}{T}$ dar. Zum Vergleich wurden auch die aus den Zahnschen[1]) Messungen berechneten

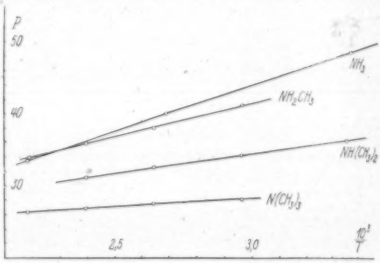


Fig. 10.

Molekularpolarisationen von Ammoniak in die Fig. eingetragen.

Tab. X gibt die der Zahnschen Arbeit entnommenen Meßresultate wieder.

Tabelle X.

Ammoniak.

T	$10^3/T$	$(\varepsilon-1)10^5$	v cm³/gr	P cm³
241,7	4,1374	928,0	1138,2	59,78
274,4	3,6443	713,2	1299,2	52,48
296,7	3,3704	611,7	1403,9	48,65
371,4	2,6925	401,8	1760,3	40,10
456,9	2,1886	273,4	2167,0	33,60

Das Zahnsche Meßverfahren ist verschieden von dem für die Amine beschriebenen. Zahn mißt bei beliebigen Drucken und berechnet die zugehörigen spezifischen Volumina mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Vermutlich werden aber nur kleine Abweichungen zwischen den so bestimmten Werten und den wahren Werten auftreten (siehe aber weiter unten), da Ammoniak schon bei $-70°$ C siedet.

Dispersionsmessungen liegen nur an Ammoniak vor. Für die übrigen drei Gase berechnen wir die Molekularrefraktionen P_r aus den Atomrefraktionen.

Neuere Messungen an Ammoniak sind von Loria und Patkowsky[2]) ausgeführt worden, die den Brechungsindex für drei verschiedene Wellenlängen bestimmt haben. Tab. XI zeigt ihre Resultate; in der ersten Kolonne die Wellenlänge λ und in der zweiten die zugehörigen Indices n_0.

1) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.
2) Loria und Patkowsky, Krak. Anz. A. S. 494, 1913.

Tabelle XI.

λ in μ	n_0
0,436	1,000396
0,546	1,000387
0,656	1,000382

n_0 bedeutet den auf 0 Grad und 76 cm Hg-Druck reduzierten Brechungsindex. Unter Berücksichtigung von nur einer ultravioletten Eigenfrequenz erhalten wir extrapoliert auf $\lambda = \infty$, $P_r = 5{,}47$ cm³.

Die Atomrefraktionen, aus denen wir P_r für die drei Amine berechnen, sind dem Refraktometrischen Hilfsbuch[1]) entnommen und in Tab. XII zusammengestellt.

Tabelle XII.

Atomrefraktionen	Na-D-Linie
Stickstoff in primärem Amin	2,322
Stickstoff in sekundärem Amin	2,499
Stickstoff in tertiärem Amin	2,840
H	1,100
C	2,418

Mit den angeführten Werten ergeben sich die folgenden Werte der Molekularrefraktionen (für die Wellenlänge der Natrium-D-Linie, $\lambda = 0{,}589\ \mu$):

Methylamin $P_r = 10{,}3$ cm³
Dimethylamin $P_r = 15{,}1$ cm³
Trimethylamin $P_r = 20{,}0$ cm³.

Die auf diese Weise gefundenen Werte für die Molekularrefraktionen stellen natürlich nur angenäherte Werte dar; zudem kann, da die experimentellen Grundlagen fehlen, die Extrapolation auf Wellenlänge ∞ nicht ausgeführt werden. Da aber die auf Wellenlänge unendlich extrapolierten Refraktionen nur um wenige Prozente von den Ausgangswerten differieren, benutzen wir schlechthin die oben aufgeführten Werte, neben dem extrapolierten Wert für Ammoniak, zur Diskussion.

In Tab. XIII geben wir endlich eine Zusammenstellung der aus den Messungen gewonnenen Resultate an NH_2CH_3, $NH(CH_3)_2$ und $N(CH_3)_3$; ebenso sind in die Tabelle die Zahnschen Resultate an Ammoniak aufgenommen.

In der zweiten Kolonne sind die Werte des elektrischen Momentes aufgeführt, in der dritten und vierten Kolonne folgen die nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Konstanten A und B der Debyeschen Gleichung

$$P = A + B\frac{1}{T}.$$

Die fünfte Kolonne enthält die Molekularrefraktionen P_r und die letzte die Polarisationsanteile $P_A = A - P_r$ der ultraroten Eigenschwingungen.

Ammoniak ist außer von Zahn[2]) auch von Jona[3]) und von Watson[4]) untersucht worden. Jona fand nach einem älteren Verfahren für das elektrische Moment μ den Wert 1,53, während die Untersuchungen Watsons zeigen, daß der Wert zwischen 1,46 und 1,51 liegen muß.

Wie Tab. XIII zeigt, wird der aus den Zahnschen Messungen sich ergebende Wert des temperaturunabhängigen Gliedes A der Molekularpolarisation kleiner als die Molekularrefraktion P_r; $A < P_r$ ist aber unmöglich. Das hat eine negative Atompolarisation P_A zur Folge, was natürlich widersinnig ist. Der zu kleine Wert von A wird vermutlich davon herkommen, daß Zahn die den gemessenen Gasdrucken entsprechenden Dichten ϱ nach van der Waals berechnet hat. Denn bekanntlich zeigt ein Gas um so größere Abweichungen vom idealen Gasgesetz als auch vom van der Waalsschen, je mehr man sich dem Siedepunkt nähert, und die berechneten Dichten werden dabei etwas kleiner als die effektiven ausfallen.

Der mittlere Fehler in P_A, der durch die Fehler in A und P_r bedingt ist, kann für die untersuchten Amine bloß geschätzt werden, er wird zwischen 1,0 und 2,0 liegen. In Anbetracht des großen Relativfehlers von P_A, erübrigt sich jede Diskussion über die Größe der Atompolarisation der drei Amine.

An Methylamin und Dimethylamin existieren nur ältere Messungen von G. Pohrt[5]), der für

Tabelle XIII.

Gas	μ	A	B	P_r	P_A
NH_3	1,47 ± 0,02	4,3 ± 0,9	13300 ± 280	5,5	—
NH_2CH_3	1,23 ± 0,02	13,4 ± 0,7	9415 ± 255	10,3	3,1
$NH(CH_3)_2$	0,96 ± 0,01	17,4 ± 0,2	5725 ± 75	15,1	2,3
$N(CH_3)_3$	0,60 ± 0,02	21,5 ± 0,4	2225 ± 150	20,0	1,5

1) Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig, Verlag Veit & Co., 1911.
2) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.
3) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
4) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. A **117**, 43, 1927.
5) G. Pohrt, Ann. d. Phys. **42**, 569, 1913.

eine große Reihe von Gasen die Dielektrizitätskonstanten bestimmt hat. Die Pohrtschen Messungen sind nur für eine einzige Temperatur, nämlich 100° C ausgeführt. K. Höjendahl[1]) berechnete aus den gefundenen ε-Werten die Molekularpolarisation der untersuchten Stoffe und erhielt für

Methylamin $P = 38{,}4$ cm^3
Dimethylamin $P = 33{,}1$ cm^3
} für $T = 373^0$.

Aus unseren Messungen berechnen sich für dieselbe Temperatur die entsprechenden Werte zu

Methylamin $P = 38{,}6$ cm^3
Dimethylamin $P = 32{,}8$ cm^3.

Die bestehenden kleinen Differenzen rühren voraussichtlich zum größten Teil von der Berechnung der dem Versuchsdruck entsprechenden Dichte her. Mit Hilfe der aus den Atomrefraktionen für die Ha-Linie zusammengesetzten Molekularrefraktionen berechnete Höjendahl die elektrischen Momente der beiden Substanzen zu:

Methylamin $\mu = 1{,}31\ 10^{-18}$
Dimethylamin $\mu = 1{,}05\ 10^{-18}$.

Die auftretenden Abweichungen gegenüber unseren Resultaten sind wegen der Vernachlässigung der ultraroten Eigenfrequenzen verständlich.

Über die Dielektrizitätskonstante von Trimethylamin liegen bis heute keine Messungen vor.

Von besonderem Interesse ist, wie ein Vergleich der in Tab. XIII zusammengestellten Werte zeigt, die regelmäßige Abnahme des Wertes des elektrischen Momentes von 1,47 für Ammoniak auf 0,60 für Trimethylamin. Aussichtslos wäre es, die von Eucken und Meyer[2]) vorgeschlagene Additivitätsregel der Bindungsmomente organischer Moleküle auf die behandelten Amine zu übertragen, da alle Radikale am selben Zentralatom ansetzen. Eine Erklärung für den Verlauf des elektrischen Momentes beim Übergang von Ammoniak zu Mono-, zu Di-, zu Trimethylamin kann nur unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der angefügten Gruppen gegeben werden.

Bekanntlich gibt man dem Ammoniakmolekül aus Stabilitätsgründen pyramidenförmige Struktur, das Stickstoffatom an der Spitze. Geht man durch sukzessives Ersetzen der H-Atome durch NH_2-Gruppen zu $N(CH_3)_3$ über, so bedeutet jedesmal die Ersetzung eines H-Atoms durch eine Methylgruppe eine Vergrößerung der Polarisierbarkeit des ersetzten Radikals. Das hat aber einerseits eine stärkere Kompensation durch das im Radikal induzierte, vergrößerte Teilmoment zur Folge, andererseits aber auch eine Spreizung der Pyramide[1]). Danach können wir annehmen, daß die Valenzpyramide des Stickstoffatoms bei NH_3 und $N(CH_3)_3$ symmetrische Form aufweist, dagegen bei NH_2CH_3 und $NH(CH_3)_2$ leicht verzerrt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Paul Scherrer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für sein wohlwollendes und förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit.

Auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Sänger möchte ich hiermit für seine wertvollen Ratschläge herzlich danken.

1) K. Höjendahl, „Studies of Dipolmoment" 1928.

2) A. Eucken und L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929.

1) Siehe P. Debye, Polare Molekeln, Verlag Hirzel Leipzig, Kapt. IV; ferner auch R. Sänger, Physik. Zeitschr. **31**, 314, 1930, für den Fall der Äther.

Physikalisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 15. Januar 1931.

(Eingegangen 22. März 1931.)

Über eigenartige periodische Erscheinungen bei Alkohol-, Wasser- und anderen Mischungen, nach der Lichtstreuungsmethode untersucht[1]).

Von J. Plotnikow und S. Nishigishi.

Inhalt: Es wurde gefunden, daß wäßrige Lösungen von Alkohol einen Plotnikowschen longitudinalen Lichtstreueffekt ergeben, der sich mit der Zeit periodisch ändert und dessen Perioden und Amplituden von der Konzentration und Temperatur abhängig sind. Es wird auch versucht, eine Deutung dieser eigenartigen Erscheinung und ihre ev. biologische Bedeutung zu geben. Dieser Streueffekt hat sich als ein sehr empfindliches Reagenz auf labile Molekularkomplexe erwiesen.

1. Einleitung.

Unsere anfängliche Absicht war, die longitudinale Lichtstreuung (Plotnikow-Effekt) bei verschiedenen flüssigen Gemischen zu untersuchen und ihre Abhängigkeit von der prozentuellen Zusammensetzung der Gemische zu bestimmen.

1) Vorgetr. am 27. März an der Univ. Laibach als Gastvortrag und im 72. Phys.-Chem. Kolloquium des Kroatischen Naturw. Vereins am 20. April 1931.

Als erstes Objekt der Untersuchung wurden die wäßrigen Mischungen von Äthylalkohol, weil sie schon früher[1]) ein interessantes Verhalten zeigten, gewählt. Die Vorversuche ergaben neue, eigenartige periodische Erscheinungen, so daß die weitere Untersuchung in der Richtung des näheren Erforschens dieser Erscheinungen geführt werden mußte. Die Versuchsmethode war die früher beschriebene[2]); es war nur mehr Sorgfalt auf die Konstanz des Lichtstromes gelegt. Zu diesem Zwecke wurden als positive Kohle eine 18 mm dicke Dochtkohle, und als negative eine 17 mm dicke reine Kohle verwendet. Die positive Kohle war horizontal aufgestellt und gab den Lichtstrom für das enge parallele Strahlenbündel von 3 mm Durchmesser. Während der ganzen Versuchsdauer wurde von einer zweiten Person auf die Konstanz der Spannung am Bogen (50 V.) und der Stromstärke (45 A.) des Gleichstromes geachtet. Die kleinen und kurzen Zuckungen der Spannung und Stromstärke übten keinen merklichen Einfluß auf den Streueffekt aus.

Als Lichtfilter wurde das 2 mm Ultraviolettschwarzglasfilter von den S.O.G. (Sendlinger Optische Glaswerke) benutzt. Die Belichtungsdauer wurde mit einem photographischen Verschluß reguliert. Es wurde immer nur 2 Sekunden belichtet. Alle bestrahlten Platten einer Versuchsserie (Extra-rapid Mimosa, 17° Scheiner) wurden gleichzeitig entwickelt, und es wurde auch sonst auf gleiche Entwicklungsbedingungen geachtet. Als Trog wurde ein planparalleles Leyboldgefäß von 10 cm Länge, 10 cm Breite und 10 cm Höhe verwendet. Bei schmalen Gefäßen traten Reflexstörungen auf. Die Bestimmung des Schwärzungsdurchmessers wurde mit Hilfe des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers[3]) auf folgende Weise ausgeführt. Der Beleuchtungsteil *a* mit den Rinnen *b* wurde entfernt und an seine Stelle wurde mit Hilfe derselben unteren großen Schraube ein Messingansatz angebracht[2]), der es gestattete, zwei Glasstreifen *p*, *p*, 1 und 2 (s. Fig. 1) vor den beiden Öffnungen des Bilateralspalts *S*—*s* mikrometrisch zu verschieben und die Verschiebungen an den an beiden Seiten befestigten Skalen *Sk* abzulesen. Die Standardplatte ist schwach geschwärzt und man bestimmt die Stellen, wo die Schwärzungen der Streuplatte an beiden Seiten vom Zentrum der Schwärzung der Standardplatte gleich sind. Die Entfernung zwischen diesen zwei Stellen ist dann der Streuungsdurchmesser (in mm gemessen) bis zu der Schwärzungsstärke der Standardplatte. Da die letztere immer dieselbe war, so konnte man auf diese Weise die Änderungen in der Größe der Streuung quantitativ sehr gut und sehr schnell bestimmen. Um die Genauigkeit der Bestimmung der gleichen Schwärzung der beiden Vergleichsfelder im Spektralphotometer zu erhöhen, wurde eine 200-Watt-Lampe, die in einem parabolischen Reflektor eingebaut war, verwendet. Die Vorderseite war mit Aluminiumblech verschlossen und enthielt eine kleine Öffnung, die mit einer Mattglasscheibe bedeckt war. Man stellte die Lampe so ein, daß bei 45°-Nicolstellung ohne Platten die beiden Felder gleich stark beleuchtet waren und befestigte die Lampe in dieser Stellung.

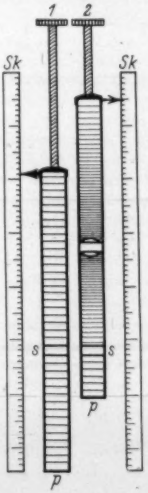


Fig. 1. Ansatz zum Spektralphotometer für Schwärzungausmessung nach Plotnikow.

Die Aufnahmen wurden jede Minute gemacht; die Belichtungszeit war, wie gesagt, 2 Sekunden und die Resultate der Versuche sind in dem nächsten Kapitel beschrieben. Das Nachschrauben der Kohle geschah jede $^1/_2$ Minute.

2. Versuchsergebnisse.

Weiter unten folgen die Resultate der Ausmessungen der Schwärzungen. In den Tabellen bedeutet: t' die Zeit in Minuten und R den Radius in mm vom Zentrum bis zu der Stelle, wo

1) J. Plotnikow u. L. Šplait, Physik. Zeitschr. 31, 369, 1930.

2) Siehe Beschreibung: J. Plotnikow, „Photochemische Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie". Abderhaldens Handbuch, Lieferung 323, S. 1863, Berl. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1930; „Photochemische Versuchstechnik", 2. Aufl., S. 147, Akad. Verlagsges., Leipzig 1928.

3) Vom Mechaniker des Instituts A. Fumić nach Angaben von Prof. Plotnikow angefertigt.

die Intensität der Schwärzung der Schwärzung der Standardplatte gleich ist. Die oben beschriebene Versuchsmethode gestattet die kleinsten Änderungen der Intensität der Schwärzung, die durch die Streuung hervorgerufen worden sind, mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1$ mm zu bestimmen. Mit anderen Worten, jede Änderung der Schwärzung, die 0,1 mm übersteigt, ist auf die Änderung des Streueffektes, die vom Objekt hervorgerufen worden ist, zurückzuführen. Wie die Erfahrung gezeigt hat, brennt der Bogen die erste halbe Stunde sehr ruhig und konstant. Deshalb wurden auch die Versuche nicht länger als 30 Minuten geführt[1]). Sehr selten passierte es, daß für einen kurzen Moment ein Zischen und ein Aufschlagen des Bogens auftrat. Trat diese Erscheinung zufällig in dem Moment der Aufnahme auf, so könnte sie eine Störung hervorrufen. Dies trat aber sehr selten auf. Die Resultate der Tabellen sind in der Tafel I noch graphisch in Form von Kurven dargestellt. Da bekommt man erst den richtigen Einblick in die hier herrschenden charakteristischen Verhältnisse, deren Besprechung dem folgenden Kapitel überlassen ist. Die Zeichnung der Figuren verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Frl. Ing. Miroslava Pavičić, der wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Es fehlen noch die Versuche mit Eis. Aber die konnten wir nicht ausführen, weil es infolge des warmen Winters unmöglich war, einen optisch klaren Eisblock von 10 cm Dicke zu erhalten.

I. Reines Wasser. Temperatureinfluß.

Tabelle I. $T = 21^0$.

t'	R
0	26,4
1	27,0
2	26,6
3	26,0
4	26,0
6	26,0
7	27,0
9	26,5
10	26,5

Tabelle II. $T = +5^0$.

t'	R
0	25,0
1	25,0
2	26,0
3	25,5
4	24,5
5	24,5
6	25,0
7	26,0
8	25,0
9	24,5
10	25,0
11	25,0
12	25,0

Tabelle III. $T = 42{,}3^0$.

t'	R
0	22,5
1	22,5
2	23,0
3	23,0
4	22,0
5	22,5
6	22,5
7	22,0
8	23,0
9	22,0

Tabelle IV. $T = 22^0$.

t'	R	t'	R
0	18,5	15	19,8
1	20,0	16	19,9
2	20,0	17	19,7
3	20,0	18	18,5
4	18,7	19	18,5
5	20,0	20	20,0
6	19,8	21	20,5
7	19,8	22	20,0
8	18,5	23	18,7
9	18,5	24	18,9
10	20,0	25	21,0
11	19,5	26	20,5
12	19,5	27	20,0
13	18,6	28	18,8
14	18,8	29	18,3

II. Aethylalkohol + Wasser.

Tabelle V. Alkohol 1 Proz. $T = 22^0$.

t'	R
1	22,0
2	21,5
3	21,5
4	22,5
5	21,5
6	22,5
7	23,0
8	23,0
9	23,0
10	22,0

Tabelle VI. Alkohol 5 Proz. $T = 21^0$.

t'	R
1	19,0
2	17,0
3	18,0
4	19,5
5	19,0
6	16,5
7	20,0
8	20,5
9	21,0
10	19,5

Tabelle VII. Alkohol 10 Proz. $T = 21^0$.

t'	R
1	17,5
2	14,5
3	19,0
4	13,5
5	19,5
6	17,0
7	18,8
8	16,5
9	17,0
10	20,0

Tabelle VIII. Alkohol 20 Proz. $T = 20^0$.

t'	R
1	19,0
2	17,5
3	17,5
4	16,4
5	17,5
6	19,0
7	13,5
8	13,0
9	19,25
10	15,5

Tabelle IX. Alkohol 30 Proz. $T = 23^0$.

t'	R
1	25,0
2	24,0
4	24,0
6	23,0
7	26,0
8	21,5
9	20,0
10	17,5

Tabelle X. Alkohol 40 Proz. $T = 24^0$.

t'	R
1	14,5
2	15,0
3	18,5
4	16,3
5	17,0
6	14,0
7	16,0
8	17,0
9	18,0
10	15,0

Tabelle XI. Alkohol 50 Proz. $T = 22^0$.

t'	R
1	18,0
2	15,5
3	20,5
4	20,0
5	16,0
6	17,0
7	13,5
8	15,0
9	14,0
10	12,5

Tabelle XII. Alkohol 60 Proz. $T = 25^0$.

t'	R
1	22,0
2	23,0
3	22,0
4	22,0
5	20,5
6	22,0
7	23,0
8	20,5
9	22,0
10	20,5

Tabelle XIII. Alkohol 75 Proz. $T = 25^0$.

t'	R
1	19,0
2	16,5
3	15,0
4	14,0
5	15,0
6	13,0
7	12,0
8	12,0
9	13,0
10	11,0

1) Vielleicht würde für diese Versuche das Kandem-Bogenlicht geeigneter sein, da es viele Stunden konstant brennen kann und starkes ultraviolettes Licht aussendet, wie es die letzten Versuche von Plotnikow und Pestemer, Photogr. Korrespondenz **67**, 59, 1931 gezeigt haben.

Tabelle XIV.
Alkohol 80 Proz.
$T = 24^0$.

t'	R
1	15,5
2	17,5
3	15,5
5	18,0
6	16,5
7	17,0
8	20,0
9	19,0
10	20,5

Tabelle XV.
Alkohol 20 Proz.
$T = 22^0$

t'	R
1	18,5
2	16,3
3	17,0
4	17,0
5	18,5
6	16,5
7	17,0
8	16,75
9	16,35
10	17,0

Tabelle XVI.
Alkohol 90 Proz.
$T = 21^0$.
nach 96 Stund.

t'	R
1	20,5
2	18,5
3	21,5
4	18,5
5	16,5
6	18,0
7	23,0
8	18,0
9	16,0
10	12,0

Tabelle XVII.
Alkohol 30 Proz.
$T = 25^0$.

t'	R	t'	R
1	23,0	15	24,5
2	25,0	16	24,0
3	21,0	17	19,5
4	19,0	18	23,0
5	20,0	19	18,5
6	22,0	20	23,0
7	26,0	21	22,0
8	25,0	22	24,0
9	20,0	23	20,0
10	24,0	24	19,0
11	22,0	25	25,0
12	19,0	26	23,0
13	18,5	27	22,0
14	21,0	28	20,0

Tabelle XVIII.
Alkohol 96 Proz.
$T = 23^0$.

t'	R
0	18,0
1	19,0
2	19,0
3	18,0
4	18,5
5	18,5
6	19,0
7	19,0
8	19,0
9	19,0
10	18,5

Tabelle XIX.
Alkohol 10 Proz. $T = 23—25^0$.
Die ersten 4 Minuten gerührt.

t'	R	t'	R
1	21,0	17	24,0
2	20,0	18	27,0
3	24,0	19	24,0
4	20,0	20	27,0
5	25,0	21	25,0
6	23,0	22	27,0
7	26,0	23	24,0
8	22,0	24	26,5
9	25,5	25	25,0
10	23,0	26	21,0
11	26,0	27	26,0
12	28,0	28	24,0
13	24,0	29	23,0
14	28,0	30	30,0
15	22,0	31	22,0
16	26,0		

Tabelle XX.
Alkohol 10 Proz. $T = 22—24^0$.
Die ganze Zeit des Versuches gerührt.

t'	R	t'	R
1	22,0	16	19,7
2	20,2	17	22,0
3	23,0	18	20,3
4	21,5	19	23,1
5	24,0	20	20,0
6	18,5	21	25,0
7	22,2	22	22,0
8	19,1	23	24,1
9	21,0	24	22,0
10	24,0	25	23,0
11	22,0	26	26,0
12	21,0	27	20,0
13	23,0	28	23,0
14	20,5	29	22,1
15	25,0	30	24,7

III. Temperatureinfluß auf 10 Proz. Alkohollösung.

Tabelle XXI.
$T = 9,5^0$.

t'	R
1	16,0
2	14,5
3	12,0
4	22,0
5	23,0
6	22,5
7	19,0
8	21,5
9	18,5
10	20,5
12	22,0

Tabelle XXII.
$T = 14,5^0$.

t'	R
1	29,0
2	28,0
3	26,0
4	28,0
5	25,0
6	27,0
7	24,0
8	28,0
9	22,0
10	28,5

Tabelle XXIII.
$T = 33^0$.

t'	R
1	28,0
2	24,5
3	27,0
4	25,0
5	23,0
6	26,0
7	24,0
8	25,0
9	21,0
10	24,0

Tabelle XXIV.
$T = 47^0$.

t'	R
1	14,5
2	14,5
3	14,5
4	16,0
5	15,0
6	16,5
7	16,0
8	13,0
9	15,0
10	12,5

IV. Andere wäßrige Mischungen.

Tabelle XXV.
Methylalkohol rein
$T = 20^0$.

t'	R
1	12,5
2	12,6
3	14,5
4	13,0
5	15,0
6	13,0
7	14,5
8	13,0
9	14,0
10	13,5
11	14,5
12	12,5

Tab. XXVI.
Azeton rein
$T = 23^0$.

t'	R
1	8,0
2	6,0
3	9,0
4	9,5
5	11,1
6	9,0
7	8,0
8	10,0
9	8,2
10	9,0
11	8,5
12	9,2

Tab. XXVII.
Propylalkohol rein
$T = 24^0$.

t'	R
1	14,2
2	14,5
3	14,3
4	15,0
5	14,1
6	15,0
7	13,5
8	15,0
9	14,2
10	14,5
11	13,0
12	14,1

Tab. XXVIII.
10 Proz. Methylalkohol
$T = 22^0$.

t'	R
1	17,0
2	16,0
3	16,0
4	16,0
5	16,0
6	17,0
7	17,0
8	15,5
9	15,5
10	16,0
11	17,0

Tab. XXIX.
10 Proz. Azeton.
$T = 25^0$.

t'	R
1	23,0
2	23,0
3	20,5
4	20,5
5	22,5
6	24,0
7	24,0
8	24,0
9	20,0
10	20,5
11	24,5

Tab. XXX.
10 Proz. Propylalkohol
$T = 22^0$.

t'	R
1	19,0
2	22,0
3	21,0
4	21,0
5	21,0
6	22,0
7	23,5
8	23,0
9	22,0
10	21,0
11	21,0

Tab. XXXI.
10 Proz. Formaldehyd
$T = 23^0$.

t'	R
1	24,0
2	27,0
3	27,0
4	31,0
5	23,5
6	32,0
7	28,5
8	30,0
9	27,0
10	30,0

Tab. XXXII.
10 Proz. Glyzerin.
$T = 23^0$.

t'	R
1	25,0
2	26,0
3	22,0
4	25,5
5	29,5
6	26,5
7	26,5
8	26,0
9	24,5
10	27,5
11	27,5

Tab. XXXIII.
5 Proz. H_2O_2
$T = 17,5^0$.

t'	R
0	19,5
1	19,4
2	18,1
3	19,1
4	19,3
5	19,8
6	18,9
7	17,3
8	17,8
9	19,8
10	19,0
11	17,4

Tab. XXXIV.
5 Proz. H_2O_2 + 5 Proz. C_2H_5OH
$T = 16,9^0$.

t'	R
1	18,0
2	19,5
3	19,9
4	23,0
5	22,9
6	20,8
7	20,2
8	19,2
9	18,3
10	18,0
11	18,0

Tab. XXXV.
3 Proz. HCl.
$T = 20,5^0$.

t'	R
1	26,9
2	24,5
3	22,5
4	23,7
5	24,0
6	23,2
7	23,6
8	24,0
9	26,5
10	28,8

Tab. XXXVI.
3 Proz. H_2SO_4
$T = 21,5^0$.

t'_0	R
1	14,4
2	16,4
3	17,7
4	18,6
5	19,4
6	19,9
7	19,6
8	16,9
9	18,0
10	23,0

Tab. XXXVII.
3 Proz. CH_3COOH
$T = 22,5^0$.

t'	R
1	24,0
2	23,9
3	26,8
4	23,9
5	24,5
6	23,0
7	24,9
8	27,0
9	24,0
10	27,6

Tab. XXXVIII.
3 Proz. $NaOH$.
$T = 22,5^0$.

t'	R
1	29,9
2	24,1
3	34,7
4	22,4
5	36,2
6	34,1
7	37,0
8	33,1
9	32,8
10	34,0

Tab. XXXIX.
3 Proz. Na_2CO_3
$T = 20,5^0$.

t'	R
1	31,8
2	31,9
3	30,6
4	32,5
5	31,7
6	28,9
7	31,0
8	27,0
9	28,1
10	30,4
11	29,8

Tabelle XL.
10 Proz. Aethylenglycol
$T = 20^0$.

t'	R
1	22,0
2	23,7
3	24,0
4	19,5
5	23,6
6	23,0
7	21,6
8	22,4
9	23,0
10	22,4

Tabelle XLI.
3 Proz. Borsäure
$T = 20,5^0$.

t'	R
1	34,0
2	32,1
3	32,4
4	33,0
5	33,1
6	34,5
7	34,0
8	30,2
9	34,2
10	34,3
11	35,8

Tabelle XLII.
3 Proz. $NaCl$
$T = 20,5^0$.

t'	R
1	18,2
2	17,9
3	19,5
4	15,0
5	15,1
6	16,3
7	16,5
8	19,3
9	19,1
10	17,0

Tabelle XLIII.

10 Proz. Rohrzuckerlösung $T = 21^0$.

t'	R	t'	R
1	39,2	16	40,1
2	39,7	17	40,4
3	40,1	18	40,3
4	40,5	19	40,4
5	40,3	20	40,0
6	40,0	21	40,2
7	40,2	22	40,3
8	40,1	23	40,3
9	40,0	24	40,1
10	39,9	25	39,8
11	40,3	26	40,1
12	40,4	27	40,4
13	40,2	28	40,1
14	40,3	29	40,3
15	40,4	30	40,4

Tabelle XLIV.

Paraffinöl.

$T = 23^0$.

t'	R
1	0,76
2	0,85
3	0,91
4	0,63
5	0,96
6	1,31
7	1,31
8	2,61
9	1,59
10	1,27

Tabelle XLV.

10 Proz. Alkohol nach 63 Tagen.

$T = 18,5^0$.

t'	R
0	18,7
1	13,0
2	17,1
3	21,8
4	18,4
5	20,6
6	17,5
7	15,8
8	17,9
9	21,2
10	17,6
11	16,2

3. Besprechung der Versuchsergebnisse. Theoretische Betrachtungen von Plotnikow.

Wir sind nun im Besitze einer großen Serie eigenartiger periodischer Kurven, die uns zur Genüge die Existenz der Periodizität eines uns ganz unbekannten Vorganges beweisen. Wir wollen jetzt versuchen, aus diesem Versuchsmaterial möglichst viel herauszuholen und eventuell eine Deutung dieser Erscheinungen zu geben. Wir wollen zuerst das Material der Tafel I in Gruppen einteilen, jede von diesen speziell besprechen und dann versuchen sie alle unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten.

Die Kurven 1 a, b, c, d zeigen uns, daß das reine Wasser bei Zimmertemperatur eine schwache Periodizität zeigt: zwei Wellen pro 10 Minuten mit der Amplitude von 1 mm. Bei tieferer Temperatur, etwa $+5^0$, erhalten wir eine Vergrößerung der Amplitude, sie beträgt etwa 1,5 mm, die Wellenzahl ist aber dieselbe geblieben. Bei erhöhter Temperatur, etwa 42^0, erhalten wir das Umgekehrte: eine geringe Verkleinerung der Amplitude, die Wellenzahl ist größer geworden, nur das gesammte Bild (Charakter) der Streuung hat sich stark verändert. Bei tieferen Temperaturen war die Streuung an den Rändern verschwommen, hier ist der Streukreis scharf abgegrenzt. Da das Wasser vor dem Versuch nicht aus Sauerstoff und Wasserstoff frisch dargestellt wurde, sondern schon unbegrenzte lange Zeit vorher als solches existierte, so kann man diese periodische Erscheinung als eine ständig dauernde Wechselwirkung zwischen verschiedenen komplexen Molekelgruppen des Wassers

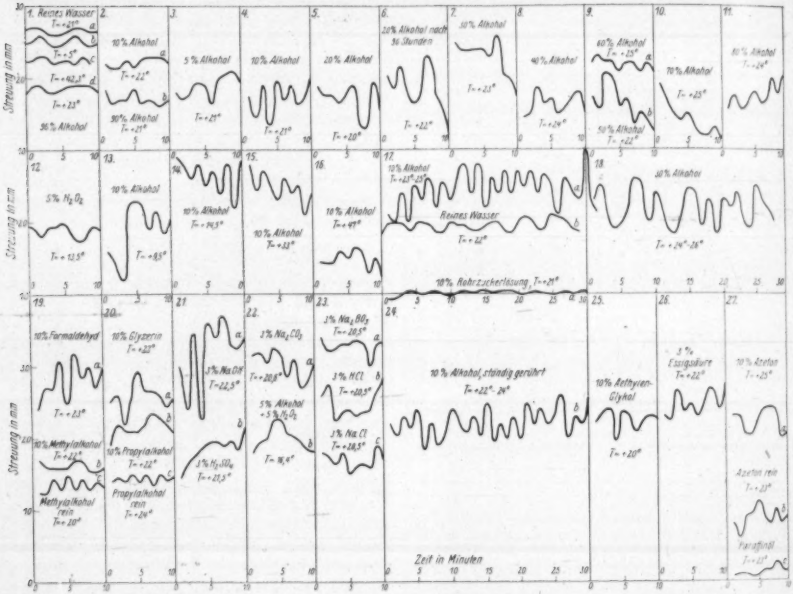
$$[H_2O]_m \rightleftarrows [H_2O]_n \rightleftarrows [H_2O]_p \rightleftarrows \cdots$$

auffassen. Da die Streuung ein empfindliches Reagenz auf Hochmolekularkomplexe zu sein scheint, so mußte dieselbe auf die Änderungen der Molekularzustände leicht reagieren, falls die letzteren genügend langsam vor sich gehen. Diese Auffassung steht im Einklang mit der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes, das bekanntlich eine Resultante zweier entgegengesetzter kinetischer Vorgänge ist. In jedem Moment zerfällt und bildet sich eine bestimmte Zahl der entsprechenden Moleküle. Von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge hängt das prozentuale Verhältnis der beiden Molekülgattungen im Gleichgewichtszustand ab. Es ist klar, daß aus diesem Grunde der Gleichgewichtszustand nicht etwas streng Definiertes, Starres sein kann, sondern in einem Moment kann das Gleichgewicht mehr nach der einen Seite (d. h. etwas mehr Moleküle der einen Gattung sich bilden), in dem nächsten Moment nach der anderen verschoben werden. Das Gleichgewicht muß um eine mittlere Lage sozusagen schwingen (oszillieren). Diese Oszillation geht in den gewöhnlichen Fällen so rasch vor sich, daß wir dieselbe nicht fassen können.

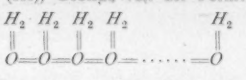
Der glückliche Zufall wollte es, daß wir gerade einen Fall in die Hände bekommen haben, wo diese Oszillation genügend langsam vor sich geht, so daß man sie messend verfolgen konnte. Die Größe des Streueffektes ist einerseits von der Struktur und andrerseits von der Zahl der stark streuenden hochmolekularen Komplexe abhängig. Nun entsteht die Frage, um was für Gleichgewichtsschwankungen könnte es sich in unserem Falle handeln? Es scheint, daß die Ursache dieser Erscheinungen in den 6 Valenzen des Sauerstoffatoms, die im Wasser nur durch 2 Valenzen des Wasserstoffs abgesättigt sind, zu suchen ist. Die übriggebliebenen ungesättigten 4 Valenzen haben die, wenn auch schwach ausgebildete Tendenz, die anderen Sauerstoffatome unter sich labil zu binden und auf diese Weise

Tafel I.

Chemische Molekularkomplexgleichgewicht-Oszillationen.

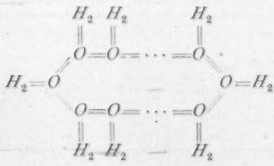


hochmolekulare Wassermoleküle $(H_2O)_n$ zu bilden. Wie groß und welcher Art diese Moleküle sind, wissen wir heutzutage nicht. Es können kettenartige (I) (Fadenkette), könnten auch ringartige ((II) und (III)) Gebilde von der Form:



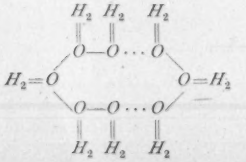
(I)

oder



(II)

oder

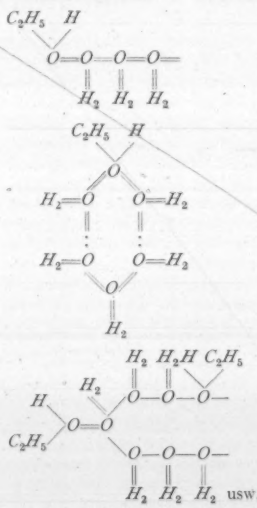


(III)

sein. Sauerstoff kann sich dabei als vier- oder sechswertiges Atom betätigen. Es gibt genug Anzeichen, daß das Wassermolekel nicht einfach, sondern polymerisiert ist; aber wie gesagt, wir wissen darüber nichts Näheres. Wir können nicht sagen, welche Gruppierung die stabilste, die wahrscheinlichste sei. Es können mehrere Gruppierungen gleichzeitig bestehen. Durch die Temperatur müßte eine Verschiebung in irgendeiner Richtung sich vollziehen und am wahrscheinlichsten ist es, daß bei tieferer Temperatur die Zahl der größeren schwereren Komplexe überwiegen wird, was zu einer Verstärkung des Streueffektes führen muß, was, wie wir gesehen haben, auch tatsächlich der Fall ist. Die Schwingungszahl, d. h. Perioden, bestehen beim Wasser aus 2 Wellen pro 10 Minuten, und sie müssen dieselben bleiben, falls keine Änderung der Molekülgröße mit der Temperatur stattgefunden hat. Es ist noch auf eine merkwürdige Sache hinzuweisen, daß die absolute Größe des Streueffektes bei Wasser keine Konstante ist. Sie strebt zwar unter diesen Versuchsbedingungen einem Grenzwert, der etwa bei 27 mm liegt (s. Fig. 1 a) zu, kann aber auch

kleinere Werte annehmen, wie es aus der Fig. 17 b zu ersehen ist. Man kann sich weiter auch Verkettungen verschiedener Ringe untereinander vorstellen, ähnlich wie es z. B. bei der Polymerisation von Anthrazen der Fall ist.

Diese oben erwähnte Gruppierung der Sauerstoffatome braucht nicht auf Wasserstoffatome beschränkt zu sein, sondern es können auch andere Radikale an Stelle von Wasserstoff eintreten. Es kann z. B. eine Ringbildung oder Kettenbildung der Wassermoleküle auch an einem Alkoholmolekel stattfinden, wie es durch die beigefügten Formeln veranschaulicht ist. Auch hier



oder

oder

sind in bezug auf die Zahl der angegliederten Wassermoleküle einerseits und der Zahl sich beteiligender Alkoholmoleküle allerlei Möglichkeiten denkbar. Welche Formen davon die stabilsten und wahrscheinlichsten sind, können wir wiederum nicht sagen. Wir wissen nur, daß Alkohol bei Mischen mit Wasser viel Wärme entwickelt und eine starke Volumkontraktion ergibt[1]). Das sind Zeichen, daß dabei eine relativ stabile Verbindung sich bildet. Deshalb war es zu erwarten, daß ein Alkoholzusatz eine Beeinflussung der Oszillationen hervorrufen muß und man konnte auch vermuten, daß die Amplituden größer werden, weil die Zahl von bestimmten schwereren Komplexen größer sein wird. Über die Frequenz konnte man nichts voraussagen.

Die Versuche (Kurven 1d bis 11) haben vollauf unsere Vermutungen bestätigt. Die Schwingungsamplitude bei wäßrigen Alkoholgemischen hat sich sehr stark vergrößert, die Wellenzahl hat sich auch vergrößert und dabei von der Alkoholkonzentration abhängig erwiesen. Die stärksten Amplituden haben sich bei Konzentrationen von 10 und 30 Proz. Alkohol ergeben. Nach beiden Seiten hin — in der Richtung zu dem reinem Wasser und zum reinem Alkohol — schwächen sich die Amplituden und Perioden ab[1]).

Der Versuch 16 (Kurve 6) zeigt, daß auch nach 4 Tagen die Schwingungen dieselben sind; auch nach 63 Tagen (Tab. XLV) ergaben sich dieselben Schwingungen; diese Messungen an derselben Probe werden nach Ablauf eines Jahres wiederholt und man kann mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Schwingungen auch dann nicht aufhören werden.

Eine charakteristische Gruppe bilden die Kurven 17a, 17b, 24a, 24b. Wir haben hier die 10 Proz. Lösungen von Alkohol und Zucker und reinem Wasser alle 30 Minuten lang gemessen, wobei eine Alkohollösung nur die ersten 4 Minuten, und die andere die ganzen 30 Minuten gerührt wurde. Und was hat sich ergeben? Die ständige Mischung hat keine Änderung des Charakters der Schwingungen ergeben. Das Wasser ergibt regelrechte Perioden von kleiner Amplitude von 1 mm. Die schweren Zuckermoleküle ergeben eine große Streuung von 40 mm und drücken die Amplituden des Wassers so zurück, daß sie kaum merklich auftreten; ihre Größe liegt schon ganz nahe der Grenze der Meßgenauigkeit ($\pm$ 0,1 mm), aber man kann doch, wenn auch eine sehr schwache, Periodizität sehen. Andere wäßrige Lösungen (s. die übrigen Fig.) haben keine besonderen Erscheinungen hervorgerufen. Außer *NaOH* geben die meisten der Lösungen kleinere und unregelmäßige Schwingungen. Sehr charakteristisch ist die sehr geringe, an Null grenzende Streuung von Petroläther (Kurve 27c), die aber doch Oszillationen zeigt. Ob dieselben dem Petroläther selbst angehören, was schwer zu deuten wäre, oder den Verunreinigungen wie Wasser oder anderen aromatischen oder unge-

1) Maximum der Kontraktion und Viskosität entspricht ungefähr Alk. + $3H_2O$. Alkohol bildet Hydrate mit 2, 3, 6 H_2O. Siehe Beilstein, Handb. d. org. Chem. **1**, 298, 299, 310, 1918. „Über die Theorie der Volumkontraktion s. N. Gerasimov, Physik. Zeitschr. **32**, 229, 1931. Über Wasserpolymerisierung s. Abbeg, Handb. d. anorg. Chem. **2**, 1, 72, 73, 74, 1908 und A. Buswell, The Chemistry of Water, 60, 61, 62. Monograph Serie of Amer. Chem. Soc. 1928. O. Specchia, Ramaneffekt und Polymerisation des Wassers, Nuovo Cimento **7**, 388, 1930.

1) Bei der Kurve 2a ist statt 1 Proz. beim Druck aus Versehen 10 Proz. angegeben.

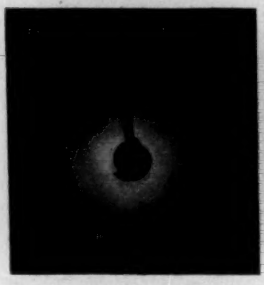


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Ringbildung beim reinen Wasser bei langsamen Abkühlen von 44° bis 28°. Reines Wasser bei 48°.

sättigten Körpern, was wahrscheinlicher ist, zuzuschreiben sind, muß erst untersucht werden.

Der Einfluß der Temperatur läßt sich aus den Kurven 13, 14, 15, 16 ersehen. Man konnte eine gewisse Beeinflussung der Amplitude und Wellen zwar konstatieren, aber etwas besonderes Auffallendes wurde nicht bemerkt. Dagegen hat das Wasser sehr eigenartige und unerklärliche Erscheinungen gezeigt. Zwischen 28° und 44° beim langsamen Abkühlen konnte manchmal ein Auftreten der dunklen Ringe beobachtet werden. Nimmt man weißes Licht, so sieht man sie mit dem Auge als helle Ringe. In den Fig. 2 und 3 sind diese Ringe deutlich zu sehen. Sie machen den Eindruck, als ob sie ein Sechseck darstellen. Sie lassen sich nicht immer reproduzieren. Die Bedingungen, unter denen sie entstehen, sind uns noch ganz unbekannt. Fig. 4 zeigt die normale Streuung ohne Ringe. Weitere Untersuchungen zum näheren Erforschen dieser eigentümlichen Erscheinung sind geplant. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie uns die Bestimmung der Molekularstruktur des Wasserkomplexes ermöglichen werden. Daß das Auftreten der Ringe in dem Temperaturgebiet liegt, wo auch unsere Körpertemperatur sich befindet, ist auffallend. Derartige Ringerscheinungen können auch bei anderen Substanzen und Mischungen auftreten, was durch weitere Versuche geprüft werden muß.

Es ist anzunehmen, daß sich auch andere physikalische Eigenschaften der Lösungen, wie Dichte, Volumen, Brechung usw., usw., die mit der Molekülgröße eng verbunden sind, periodisch ändern werden. Ob diese Änderungen so groß sein werden, daß wir sie mit verfeinerten Meßmethoden fassen werden können, ist noch eine große Frage. Mit unserer photographischen Methode konnten wir aus technischen Gründen die Messungen nur in Zeitintervallen von einer Minute machen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich über diese großen Perioden noch kürzere von Teilen der Sekunde und kleinen Amplituden überlagern. Diese könnten wir nur mit der sehr empfindlichen automatisch registrierenden photoelektrischen Methode erfassen. Auch diese Versuche sind geplant. Leider wird ihre praktische Verwirklichung aus finanziellen Gründen nicht so schnell vor sich gehen, wie es erwünscht wäre.

Wäre man im Besitze einer Substanz, dessen Molekulargröße uns bekannt ist, so könnte man die Streuungsgröße als Funktion der Molekulargröße bestimmen. Prof. Samec in Ljubljana ist es gelungen die Molekulargröße der Stärke in weiten Grenzen nach Wunsch zu variieren und das wäre ein dankbares Objekt für unsere Untersuchungen. Prof. Samec beabsichtigt auch in hiesigem Institute die entsprechenden Versuche durchzuführen.

Nun fragt es sich jetzt, in welcher Beziehung diese von uns beobachteten Erscheinungen zu den bisher in der Literatur bekannten periodischen Prozessen stehen. Hier muß man sich von Anfang an im klaren sein, was man unter wahren periodischen Erscheinungen verstehen soll. Als solche sind zu bezeichnen, bei denen sich eine Komponente bildet und wieder in den Anfangszustand zurückbildet, wieder bildet und zerfällt usw. Dieser Prozeß kann ständig, d. h. ewig vor sich gehen, falls die Versuchsbedingungen, unter denen er aufgetreten ist, unveränderlich bleiben, oder kann mit der Zeit aufhören, d. h. abklingen. Die erste Art möchten wir als „Oszillationen" und die andere Art als wahre,, periodische" Prozesse bezeichnen. Denn es gibt noch eine ganze Reihe von Erscheinungen, die in der Literatur als periodische bezeichnet werden und die es nicht sind und in unsere Klassifikation nicht heineinpassen. Das sind Prozesse, die in einer Richtung irreversibel verlaufen, aber periodisch in ihrem Verlauf unterbrochen, d. h. intermittiert, werden. Derartige Prozesse wurden seiner Zeit

von Plotnikow[1]) als „pseudoperiodische" Prozesse bezeichnet. Als ein charakteristisches Beispiel dazu kann die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Hg dienen. Gießt man eine 10proz. Lösung von ganz reinem H_2O_2 (das heutzutage im Handel sich befindliche 30proz. H_2O_2 wird zwecks Konservierung durch negative Katalysatoren verunreinigt und ist für diesen Versuch unbrauchbar) auf eine Quecksilberoberfläche, so bekommt man nach Bredig und Antropoff eine periodisch verlaufende Sauerstoffentwicklung, d. h. die Zersetzung wird periodisch unterbrochen, aber es bildet sich kein H_2O_2 zurück. Der Prozeß ist nicht reversibel periodisch. Zu derselben Kategorie der Erscheinungen sind die periodischen Passivitätserscheinungen, die seiner Zeit von Kremann[2]) beschrieben wurden, die Solarisation der photographischen Platten und andere Beispiele, die in der theoretischen Abhandlung von Skrabal[3]) über dasselbe Thema angegeben sind, einzureihen.

Die erste wahre periodische Erscheinung wurde von Plotnikow[1]) an dem Reaktionsgemisch CCl_4+Cl_2 im Lichte untersucht. Hier konnte man nicht nur analytisch, sondern direkt mit dem Auge die Bildung und das Verschwinden von Chlor verfolgen.

Nachdem wurden viele andere[1]) photochemische periodische Prozesse entdeckt. Auch die Erythembildung[4]) bei der Belichtung der Haut mit verschiedenen Strahlen, wie ultraviolette, Röntgen- und Radiumstrahlen, hat sich als ein periodisch verlaufender Prozeß herausgestellt. Die Änderung des Nikotingehaltes bei der Belichtung der Tabakblätter verläuft periodisch, wie es vor kurzem Plotnikow und Weber[5]) gefunden haben. Viele andere ähnliche Beispiele findet man in der neueren Literatur zerstreut. Das Gemeinsame bei den photochemischen periodischen Erscheinungen ist die Notwendigkeit der gleichzeitigen Einwirkung verschiedener Wellenlängen. Es erweckt den Anschein, daß es sich bei ihnen um eine Übereinanderlagerung verschiedener, zu verschiedenen Zeiten auftretender, katalytischer oder auch gewöhnlicher Licht- und Dunkelreaktionen handelt. Und der Charakter der Kurven läßt schließen, daß es sich in den meisten Fällen um zeitlich abklingende Perioden handelt. Ob es auch ständig bleibende periodische photochemische, reversible Reaktionen gibt, läßt sich heutzutage infolge des Mangels an entsprechendem Versuchsmaterial nichts Bestimmtes sagen. Aus diesem kurzen Überblick kann man ersehen, daß unsere Versuche zum erstenmal die Existenz nicht photochemischer reversibler und ständiger periodischer Erscheinungen, die wir als Oszillationen bezeichnet haben, erwiesen. Es ist klar, daß eine quantitative Ausmessung der Änderung der Schwärzungen mit der Entfernung vom Zentrum, um das Gesetz der Verteilung der Streuung im Raume zu finden, hier wenig Sinn hat. Nicht nur darum, weil die Streuung mit der Zeit und Konzentration undefinierbar variabel ist, sondern auch darum, weil auch der Charakter der Streuung wie z. B. die Ringbildung bei Wasser, auch ein verschiedener ist. Derartige Ausmessungen wurden im hiesigen Institute[1]) an weichen Körpern (Tierkörperteile) mit Wärmestrahlen, wo schon vorher eine starke Streuung konstatiert wurde[2]), ausgeführt, aber da haben sich sehr komplizierte Verhältnisse ergeben. Jedenfalls eine solche einfache Beziehung, die Pokrovski[3]) für schwache Streuung beim Glas und Wasser abgeleitet hat, kann hier nicht in Frage kommen. Eine Streuung bei optisch klarem Glase mit planparallelen Seiten, wie es Pokrovski fand, konnten wir nicht beobachten. Da Herr P. keine Versuchsprotokolle mitgeteilt hat, so kann man keinen Einblick in seine Versuche gewinnen.

Beinäherem Nachdenken über die periodischen Erscheinungen richtet sich unwillkürlich unser Blick zu anderen ähnlichen Naturerscheinungen, und überall stoßen wir auf die Periodizität, als die Urform des Geschehens. Spiralnebel-, Sterne-, Planeten- und Kometenbewegungen sind periodisch. Die Materie verschwindet, verwandelt sich in Licht und umgekehrt aus Licht kann Materie entstehen. Welten verschwinden, Welten entstehen. Licht und Schall und andere Wellen sind periodische Fortpflanzung und Übertragung der Energie. Auf unserer kleinen Erde wiederholt sich im kleinen das Spiel. Jahres-, Monats- und Tageswechsel, Tag und Nacht, Ebbe und Flut, Sonnenflecken, Polarlicht, Ernte und Mißernte, Epidemien, viele Prozesse im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus sind periodisch. Diese Betrachtungen haben Plotnikow[4])

1) J. Plotnikow, Bericht d. Petersb. Akad. **5**, 819, 1917. „Lehrb. d. Allgemeinen Photochemie" 1920. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **19**, 22, 1919. „Photochemie für Mediziner" 1928; Zeitschr. f. Phys. **23**, 942, 1928.

2) R. Kremann, Die periodischen Erscheinungen. Sammlung chem. Vorträge **19**, Stuttgart 1913.

3) A. Skrabal, Zeitschr. f. physik. Chem. Abt. B, **6**, 382, 1930.

4) Literatur bei L. Freund, Strahlentherapie **34**, 767, 1929.

5) J. Plotnikow u. K. Weber, Chemiker-Zeitung **55**, 237, 1931.

1) J. Plotnikow u. R. Mibayashi, Strahlentherapie. Bd. **40**, Heft 3, 1931.

2) J. Plotnikow, Strahlentherapie, Dorno-Festschrift **39**, 469, 1931.

3) G. Pokrovski, Zeitschr. f. Phys. **65**, 130, 1930.

4) J. Plotnikow, „Der Mensch auf dem Wege zur Eroberung des Weltalls". Vortrag gehalten am 22. Oktober 1927 in der Volksuniversität in Zagreb. Archiv für Chem. und Pharm. Zagreb II. 52, 1928.

zu der Ansicht geführt, die er bei einer anderen Gelegenheit ausgesprochen hatte, daß dem Prinzip der Erhaltung der Energie das Prinzip der Periodizität beigefügt werden muß. Diese beiden Prinzipien vereinigt ergeben uns die „reale Ewigkeit" des Universums. Und unsere jetzige Untersuchung ist als ein weiterer Beitrag dazu zu betrachten. Wir haben es hier sozusagen mit einem Urphänomen in seiner einfachsten Form zu tun. Denn die Oszillationen der verschiedenen komplexen Moleküle des Wassers, dieser allereinfachsten und verbreitetesten Verbindung können in diese Klasse der Erscheinungen eingereiht werden.

Es ist anzunehmen, daß diese Erscheinung mit einer Reihe biologischer Prozesse aufs engste verbunden ist und daß das nähere Studium derselben manchem biologischen Rätsel sein Geheimnis entschleiern wird.

Plasma ist ein hochmolekulares labiles Gebilde, Wasser auch. Beide zusammen bilden den Grundstein aller organischen Prozesse. Vielleicht könnten diese physikalischen Oszillationen der Ursprung des Lebensrhythmus sein.

Anderseits ist der Streueffekt selbst ein sehr empfindliches Mittel zum näheren Erfassen der Eigenschaften der hochmolekularen Komplexe, deren Erforschung für Physik, physikalische Chemie und Biologie von besonderem Wert ist.

4. Kurze Zusammenfassung und Schluß.

1. Der Plotnikowsche Streueffekt hat sich als ein sehr empfindliches Reagenz für die Zustandsänderungen der hochmolekularen Komplexe erwiesen.

2. Es wurden periodische Erscheinungen bei Wasser verschiedener Temperatur, bei wäßrigen Lösungen von Alkohol, Methyl- und Propylalkohol, Azeton, Glyzerin, Formaldehyd, H_2O_2, verschiedene Salz- und Säurelösungen und Zuckerlösung beobachtet.

3. Die Amplituden und Wellenzahl der Perioden haben sich als eine Funktion der Temperatur und Konzentration erwiesen.

4. Besonders charakteristische Erscheinungen ergibt reines Wasser. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner sind die Amplituden. Bei dem Temperaturintervall von 44^0 bis 28^0 erfährt die Streuung eine charakteristische Änderung des Streubildes, indem ziemlich scharfe Ringe auftreten.

5. Es wird versucht, diese periodischen Erscheinungen durch Vorhandensein verschieden großer Molekülkomplexe, die sich im dynamischen Gleichgewichte befinden und um diese Lage schwingen, d. h. einmal bildet sich eine größere Zahl der Moleküle von einem Komplex und im nächsten Moment von dem anderen Komplex, zu erklären. Dieses Schwingen ist ständig, so lange die Versuchsbedingungen nicht verändert werden.

6. Es werden andere bekannte periodische Erscheinungen besprochen und in Beziehung zu dem untersuchten Fall gebracht.

7. Es wird auf die biologische Bedeutung dieser Erscheinung hingewiesen.

8. Es werden allgemeine Betrachtungen über periodische Prozesse in der Natur angestellt.

Die Untersuchung dauerte von Oktober 1930 bis März 1931.

Zum Schluß ist es unsere angenehme Pflicht, dem ersten Assistenten des Instituts, Herrn Prof. L. Šplait für seine bereitwillige Hilfe beim Experimentieren unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Zagreb, den 7. März 1931. Physik. Chem. Institut der Technischen Fakultät der Universität.

(Eingegangen 12. März 1931.)

Die innere Reibung und der Zustand des fluiden Stoffes.

Von Nikolai Gerasimov.

An anderer Stelle[1]) wurde von mir folgende Formel für den Koeffizienten der inneren Reibung eines fluiden Körpers entwickelt:

$$\eta = k \cdot \frac{v}{b\,(v-b)} \cdot T^{1/2}, \qquad (1)$$

wo k = eine Konstante ist[2]),

v = das Volumen des Fluidums,

b = das Kovolumen, das der Zustandsgleichung $(p+P)\,(v-b) = RT$ entspricht.

„b" ist keine konstante Größe, sondern ist eine gewisse Funktion des Volumens und der Temperatur. Durch Logarithmieren und nachheriges Differenzieren der Formel (1) nach dem Druck bei konstanter Temperatur, erhalten wir:

$$\frac{1}{\eta} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{b}{v-b} + \left(\frac{\partial b}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{2b-v}{b\,(v-b)} \qquad (2)$$

Wenn wir die Größe $\frac{db}{dp}$ vernachlässigen, erhalten

---

1) „Über die freie Weglänge des Moleküls usw.". Physik. Zeitschr. **29**, 575, 1928.

2) Wenn v und b auf das Grammolekül bezogen werden, so ist $k = 2410{,}8\ d \cdot M^{1/2}$. In der vorliegenden Arbeit beziehen wir sie überall auf 1 g Substanz, daher ist $k = 2410{,}8\ d \cdot M^{-1/2}$.

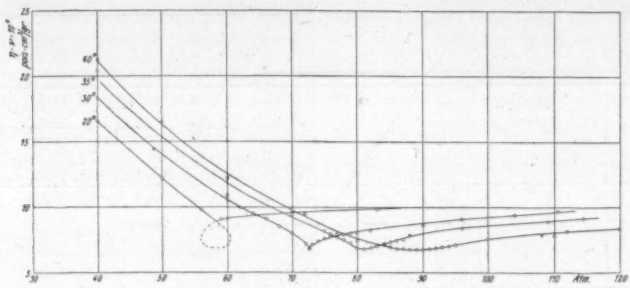


Fig. 1.

wir nach der Umformung:

$$\frac{v-b}{b} = -\frac{\eta}{v}\cdot\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T}. \qquad (3)$$

Die Formel (3) kann richtige Werte für „b" nur in dem Falle geben, wenn 1. $\left(\frac{\partial b}{\partial p}\right)_T = 0$, d. h. wenn die Größe „$b$" durchs Maximum geht, oder 2. wenn $2\,b - v = 0$ ist.

Andererseits erhalten wir direkt aus der Gleichung (1)

$$\frac{v}{b} = \frac{\eta v}{2kT^{3/2}} \pm \sqrt{\left(\frac{\eta v}{2kT^{3/2}}\right)^2 - \frac{\eta v}{kT^{3/2}}}. \qquad (4)$$

Wenden wir jetzt der Größe ηv[1]) in dieser Gleichung uns zu.

In Fig. 1 sind die Isothermen dieser Größe für CO_2 dargestellt, die ich nach Daten von Amagat und Philips[2]) berechnet habe.

Eine charakteristische Eigenschaft dieser Kurven ist es, daß sie bei Temperaturen die über der kritischen liegen, ein Minimum haben, wobei sich $(\eta v)_{\min}$ scheinbar nur unbedeutend mit der Temperatur ändert. Den minimalen Wert muß ηv für die kritische Temperatur im kritischen Punkt erhalten.

Bei Temperaturen, die unter der kritischen liegen, haben diese Kurven einen schleifenförmigen Abschnitt entsprechend dem labilen Zustande. Es wäre jedoch ein Fehler, zu glauben, daß die stabilen Teile der Kurven sich bis zum Schnittpunkte fortsetzen, d. h. daß der labile Teil eine geschlossene Schlinge vorstellt. Das wird ungefähr in der Nähe des kritischen Punktes richtig sein.

1) Die Größe ηv ist der kinematischen Viskosität proportional, daher bezieht sich alles, was über die Größe ηv gesagt wird, auch auf diese letztere.

2) International critical tables, Vol. 5, S. 4.

Auf Grund der Formel (1) erhalten wir:

$$\frac{(\eta v)_1}{(\eta v)_2} = \left(\frac{v^2}{b}\right)_1 \cdot \left(\frac{b}{v^2}\right)_2 \cdot \frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1}, \qquad (5)$$

wo Index 2 sich auf den Dampf und 1 auf die Flüssigkeit beziehen.

Andererseits aus der Gleichung Van der Waals ergibt sich durch ganz formale Umformung, daß

$$\frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1} = \frac{a_1}{a_2}\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2\left[1 - \frac{p(v_2 - b_2)}{RT}\left(1 - \frac{a_2}{a_1}\cdot\frac{v_1^2}{v_2^2}\right)\right] \qquad (6)$$

Bei Temperaturen, die genügend von der kritischen entfernt sind, wenn das Volumen v_2 sehr groß wird, vereinfacht sich die Gleichung (6) und wird:

$$\frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1} = \frac{a_1}{a_2}\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2\left(1 - \frac{p v_2}{RT}\right). \qquad (6a)$$

Falls wir dies in Gleichung (5) einsetzen, erhalten wir

$$\frac{(\eta v)_1}{(\eta v)_2} = \frac{a_1}{a_2}\cdot\frac{b_2}{b_1}\left(1 - \frac{p v_2}{RT}\right). \qquad (5a)$$

Letztere Gleichung, wie folgende Tabelle zeigt, bestätigt sich, wobei das Verhältnis $\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}$ beinahe konstant erscheint.

	t°C	$\frac{(\eta v)_1}{(\eta v)_2}$	$1 - \frac{p v_2}{RT}$	$\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}$
Äthyläther	0	0,048	0,026	1,85
	10	0,066	0,042	1,57
	20	0,087	0,052	1,68
	30	0,110	0,060	1,84
Quecksilber	300	0,0019	0,0017 ?	1,10 ?

Alles oben angeführte berechtigt uns eine bestimmte Ansicht über den Charakter der schleifenförmigen Teile der Kurven zu erhalten.

Dieser Teil muß denselben Verlauf erweisen, wie auf Fig. 2 dargestellt ist.

Das Minimum ηv befindet sich in diesem Falle in dem labilen Teile der Schleife und ist es sehr wohl möglich, daß dieses Minimum bei einem

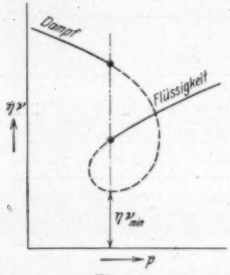


Fig. 2.

Drucke, der dem Sättigungsdrucke des Dampfes $-p_s$ entspricht, eintritt. Später kehren wir zu dieser Frage zurück, jetzt aber wenden wir uns der Formel (3) und (4) zu.

Die Kurve 1 auf der Fig. 3 gibt die Größe „b" (für CO_2 bei 40° C) berechnet nach der Formel (3) wieder. Wenn die Größe „k" uns bekannt wäre, könnten wir nach der Formel (4) vollständig eindeutig die Größe „b" berechnen. Aber obgleich die Größe „k" nicht bekannt ist, macht doch ein bemerkenswerter Umstand die Lösung möglich: die Sache ist die, daß die Werte, die dem (+) Zeichen der Gleichung (4) entsprechen, die Gestalt der Kurve $A'A$ (Fig. 3) haben, die Werte die dem (—) Zeichen entsprechen, durch die Kurve BB' ausgedrückt werden. Nur bei solchen Werten für „k", die das Radikal der Formel (4) in o verwandeln, tangieren die beiden Kurven im Punkte C und die Größe „b" wird durch die Kurve AB ausgedrückt. Das ist die einzige Kurve, deren Charakter der Kurve 1 entspricht, folglich ist das die einzige Lösung der Berechnung der Größe „b". Das Radikal der Formel (4) verwandelt sich in o bei dem kleinsten Wert ηv, daher erhält man aus der Gleichung

$$\left[\frac{(\eta v)_{\min}}{2 k T^{1/s}}\right]^2 - \frac{(\eta v)_{\min}}{k T^{1/s}} = 0$$

die Gleichung

$$k T^{1/s} = \frac{(\eta v)_{\min}}{4}. \qquad (7)$$

Indem wir die Formel (7) in die Formel (4) substituieren, erhalten wir

$$\frac{v}{b} = 2. \qquad (8)$$

Dasselbe kann man unmittelbar aus folgender Formel[1])

$$\eta v = k \frac{v^2}{b(v-b)} T^{1/s}. \qquad (9)$$

erhalten.

Durch Logarithmieren und nachheriges Differenzieren der Formel (9) nach dem Druck bei konstanter Temperatur erhalten wir nach geringen Umformungen die Bedingung des Optimums wie folgt:

$$(v - 2b)\left[\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{b} \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial p}\right)_T\right] = 0, \qquad (10)$$

wodurch sich wieder die Formel (8) ergibt.

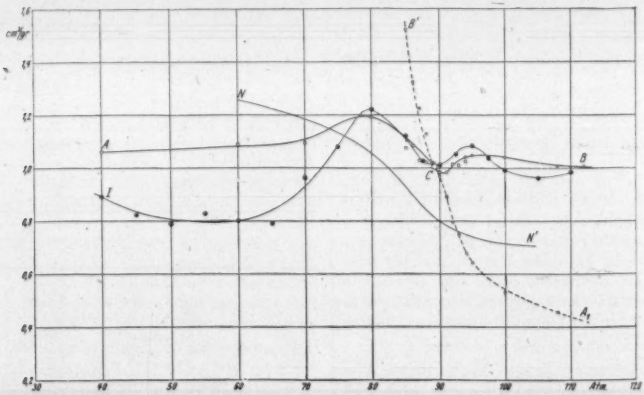


Fig. 3.

1) Diese Formel erhält man unmittelbar aus Formel (1).

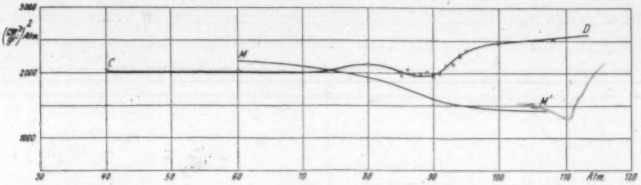


Fig. 4.

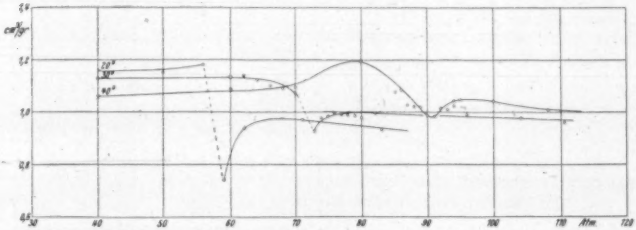


Fig. 5.

Wie wir oben gesehen haben, entspricht der kritische Punkt zugleich dem Minimum ηv (bzw. der kinematischen Viskosität), daher ist auch im kritischen Zustande die Größe „b" gleich dem halben Volumen. Übrigens wird das auch durch die Berechnungen von Neusser[1]) bestätigt. Die von ihm für den kritischen Punkt berechnete Größe ist „b" $= 0{,}0365$, wenn $v = 0{,}076$ ist (in Litern für das Grammolekül). Das ist um so erstaunlicher, als die Größe „b" nach Neusser (Kurve NN', Fig. 3) weder in ihrem Charakter, noch in ihrer Größe mit der von mir nach der Formel (4) gefundenen zusammenfällt. Dasselbe kann man auch von der Größe „a" sagen. In der Fig. 4 ist die Kurve CD auf Grund der Kurve AB der Fig. 3 (für CO_2 bei 40° C) berechnet, die Kurve MM' auf Grund der Daten von Neusser konstruiert.

Die Werte für $(\eta v_{\min})$ und für $kT^{1/3}$, die ich erhalten habe, sind folgende:

t°C	Atm.	$(\eta v)_{\min} \cdot 10^4$	$kT^{1/3} \cdot 10^4$
40	90,00	6,78	1,695
35	80,75	6,80	1,700
32	74,50	5,94	1,485

Das von uns betrachtete Temperaturintervall ist augenscheinlich zu klein, um eindeutig die Abhängigkeit der Größe $kT^{1/3}$ von der Temperatur auszudrücken, da die Beobachtungsfehler zu groß werden. Man muß aber bemerken, daß nach aller Wahrscheinlichkeit die Werte, die 40° C entsprechen, der Wirklichkeit am nächsten kommen, da die Isothermen des Volumens und des Reibungskoeffizienten bei dieser Temperatur weniger flach verlaufen, als bei 35 und 32° und daher die Größen η und „v" auf ihnen mit größerer Genauigkeit bestimmt werden konnten.

Indem wir für 40° $kT^{1/3} = 2410{,}8\ d \cdot T^{3/2} \cdot M^{-1/2} = 1{,}70 \cdot 10^{-4}$ setzen, können wir den Durchmesser des Moleküls CO_2 berechnen, der gleich $2{,}66 \cdot 10^{-8}$ cm gefunden wird.

Die Isothermen der Größe „b" für 40, 30 und 20°, die in der Fig. 5 dargestellt sind, habe ich berechnet indem ich $kT^{1/3} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ setzte, wobei ich die Abhängigkeit dieser Größe von der Temperatur vernachlässigte.

Hier wäre es angebracht, auf den wichtigen Umstand hinzuweisen, daß die Temperaturen und Drucke, welche $(\eta v)_{\min}$ entsprechen (nennen wir sie T_m und p_m) auf der Kurve liegen, welche als Verlängerung der Dampftentionskurve betrachtet werden kann, und möglicher Weise auch tatsächlich dieser als Verlängerung dienen. Auf der Fig. 6 ist die Dampftensionskurve (für CO_2 nach Amagat) durch eine ausgezogene Linie dargestellt, während p_m durch Kreuze bezeichnet ist. Falls wir in der Gleichung Van der Waals $\frac{v}{b} = 2$ annehmen, erhalten wir

$$p_m \cdot b + \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{4} = R T_m. \qquad (11)$$

1) Neusser, „Bemerkungen zur Van der Waalsschen Gleichung". Physik. Zeitschr. **31**, 1050 u. 1051, 1930.

Voraussetzend, daß „a" und „b" beständig sind, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_m = 2\frac{R}{v_m}. \qquad (12)$$

Diese Gleichung muß auch für den kritischen Punkt richtig sein, und in der Tat kam Dieterici[1]) auf Grund seiner Beobachtungen (im Jahre 1903) gerade zum selben Resultat.

Es wäre gewagt, bloß auf Grund empirischer Ähnlichkeit zu behaupten, daß die Dampftensionskurve auch mit der Gleichung (11) ausgedrückt werden kann; diese Annahme jedoch

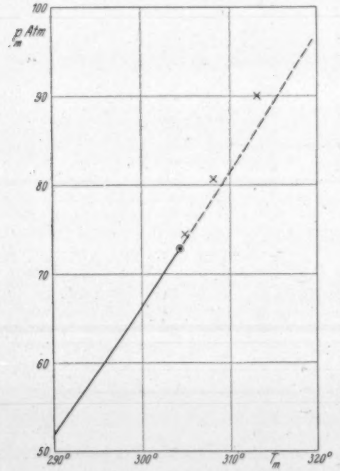


Fig. 6.

widerspricht nicht der Erfahrung. Wirklich erhalten wir, wie man sich leicht überzeugen kann, unter der Annahme, daß „a" und „b" konstant sind, leicht das Dühringsche Gesetz

$$\frac{\Delta T'}{\Delta T''} = \frac{b'}{b''} = \text{konst.} \qquad (13)$$

wobei die Dühringsche Konstante einen bestimmten physikalischen Sinn erhält.

Es ist interessant, die bekannte Formel der Verdampfungswärme

$$\lambda = 2{,}3\, R\, T \lg \frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1} \qquad (14)$$

mit der von uns erhaltenen zu vergleichen.

Indem wir zuerst die Formel (6a) benutzen, erhalten wir für die Temperaturen, welche genügend von der kritischen entfernt sind, folgendes:

$$\lambda = 2{,}3\, R\, T \lg \frac{a_1}{a_2}\left(\frac{v_2}{v^1}\right)^2\left(1 - \frac{p\, v_2}{R\, T}\right). \qquad (15)$$

Andererseits die Formel (1) benutzend erhalten wir

$$\lambda = 2{,}3\, R\, T \lg \frac{b_1}{b_2}\cdot\frac{v_2}{v_1}\cdot\frac{\eta_1}{\eta_2}. \qquad (16)$$

Da nach aller Wahrscheinlichkeit

$$1 < \frac{b_2}{b_1} < 2$$

und ebenso

$$1 < \frac{a_1}{a_2} < 2$$

ist, berechnen wir, unter der Annahme, daß

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{a_1}{a_2} = 1{,}5$$

für

	t° C	nach Fr. 15	nach Fr. 16	exper.
Äthyläther	0	75,5	74,3	94,00
	30	71,0	69,2	90,86
Quecksilber	300	—	65,8	65,31
	360	—	64,7	64,5 … 67,0

Die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Werten können nicht durch Ungenauigkeit unserer Voraussetzungen[1]) erklärt werden; es zeigt sich, daß unzweifelhaft ein Teil der latenten Verdampfungswärme in die Rotationsenergie der Moleküle übergeht, dafür spricht die Tatsache, daß für Quecksilber, welches in flüssigem Zustande aller Wahrscheinlichkeit nach einatomig ist, die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung gut ist.

Die Abhängigkeit der Größe „b" von der Temperatur bei konstantem Druck ist auf der Fig. 5 zu sehen: bei $v > 2\,b$ verringert sich die Größe b mit der Temperatur, d. h. $\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_p < 0$; bei $v < 2\,b$ ist $\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_p > 0$. Eine Vorstellung von der Veränderung der Größe „b" mit der Temperatur bei konstantem Volumen erhält man auf folgende Weise:

Da der Koeffizient der inneren Reibung als

1) O. Chvolson, Lehrbuch der Physik 3, 673, 3. russ. Aufl.

1) Wir könnten diese Voraussetzungen ganz unterlassen, wenn uns die Größe „b" bekannt wäre, weil wir dann, uns der Formel (4) bedienend, das Verhältnis $\frac{b_1}{b_2}\cdot\frac{v_2}{v_1}$ ganz genau berechnen könnten.

Stoff	Kompressibilitätskoeffizienten	$A \cdot 10^6$	$B \cdot 10^6$	$C\%$	$D\%$ Vol.
Äthyläther	$2{,}152 \cdot 10^{-4}$ n. Plagiani u. Palazzo	2,86		18,0	
	$2{,}10 \cdot 10^{-4}$ interp. nach Amagat	2,66	2,38	15,0	13,8
Toluol	$9{,}34 \cdot 10^{-5}$ n. Plagiani u. Palazzo	5,68			
	$7{,}96 \cdot 10^{-5}$ nach Biron	4,84	4,58	9,6	7,65
Benzol	$9{,}715 \cdot 10^{-5}$ int. nach Plagiani und Palazzo	6,85	6,86	7,35	7,35
M-Xylol	$8{,}25 \cdot 10^{-5}$ n. Plagiani u. Palazzo	5,9		8,3	
	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$ de Heen	5,29	5,20	7,2	7,12
O-Xylol	Indem wir dieselbe Größe für β wie beim M-Xylol annehmen				
	$8{,}25 \cdot 10^{-5}$	7,8		7,3	
	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	7,0	7,4	6,6	6,26
Schwefelkohlenstoff	$1{,}019 \cdot 10^{-4}$ (bei 8—35 Atm.) interp. nach Amagat	2,28	1,49	18,6	14,5
	$6{,}35 \cdot 10^{-5}$ n. Amaury u. Descamps (bei 14° C)	1,42		12,5	

Funktion des Zustandes erscheint, so ist

$$\eta = f(\tau, v)$$

oder

$$\eta = f(\tau, p).$$

Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_\tau \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial \tau}{\partial \eta}\right)_v = -1$$

und ebenso

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_\tau \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_\eta \cdot \left(\frac{\partial \tau}{\partial \eta}\right)_p = -1$$

Außerdem haben wir

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_\eta = \left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_\eta.$$

Indem wir aus diesen Gleichungen $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_\eta$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_\eta$ eliminieren, und wenn wir beachten, daß $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p = v_0 \alpha$ und ebenso $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau = -\beta v$, erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_\tau \cdot \frac{\alpha v_0}{\beta v} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v - \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_p. \qquad (17)$$

Wenn wir die Formel (1) logarithmieren und bei konstantem Volumen differenzieren, erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v = \frac{\eta}{2T} + \eta \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_v \cdot \frac{2b - v}{b(v - b)}. \qquad (18)$$

Nimmt man an, daß sich die Größe b nur unbedeutend mit der Temperatur ändert und vernachlässigt man die Größe $\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_v$, so ist:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v = \frac{\eta}{2T}. \qquad (18a)$$

Wenn wir dieses in die Gleichung (14) einsetzen, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_\tau \cdot \frac{\alpha v_0}{\beta v} = \frac{\eta}{2T} - \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_p. \qquad (17a)$$

Nach dieser Formel sind die Zahlen A der beigefügten Tabelle[1]) berechnet worden, wobei zum Vergleich die Mittelwerte (von 1—1000 Atm.) der von Bridgman[2]) experimentell gefundenen Daten angeführt sind (Spalte B).

Hieraus ist ersichtlich, daß $\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_\tau$ errechnet nach der Formel 17a größer als der tatsächliche Wert ist[3]), dies weist darauf hin, daß $\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_v$ in der Formel 18 negativ ist, d. h. „b" ist für Flüssigkeiten eine mit der Temperatur abnehmende Funktion.

Es ist übrigens interessant, die Größe $\frac{v-b}{v}$, d. h. den spezifischen freien Raum verschiedener Flüssigkeiten, berechnet nach den Isothermen[4]) (d. h. nach der Formel (3), und dieselben, berechnet nach der Formel[5])

$$\frac{b}{v-b} = \frac{v}{\alpha v_0}\left[\frac{1}{2T} - \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_p \cdot \frac{1}{\eta}\right], \qquad (19)$$

miteinander zu vergleichen.

---

1) Alle Daten dieser Tabelle gelten für 30° C, mit Ausnahme der besonders bezeichneten. Die Werte für η und $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_p$ sind nach Thorpe und Rodger berechnet, die Werte für α und v nach Formeln verschiedener Autoren, was β anbetrifft, so hielt ich es für nötig die Autoren anzugeben, da sie recht divergierende Werte angeben.

2) Emil Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten, 81—83, 1929. Verlag v. Theodor Steinkopff.

3) Die gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und beobachteten Werten für Benzol ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine zufällige.

4) Wenn $\frac{v-b}{b} = s$, so ist $\frac{v-b}{v} = \frac{s}{1+s}$.

5) Diese Formel erhält man leicht durch Differenzieren der Formel (1) bei konstantem Druck nach der Temperatur, unter der Voraussetzung, daß b = konst.

Die Werte $\frac{v-b}{v}$ in Prozenten des Volumens, berechnet nach der Formel 3 sind in der Spalte C, die nach der Formel (19) berechneten in der Spalte D der oben angeführten Tabelle wiedergegeben.

Da wir bei der Ableitung der Formel (19) sowohl den Einfluß des Volumens, als auch den Einfluß der Temperatur vernachlässigt haben, bei der Ableitung der Formel (3) nur den Einfluß des Volumens vernachlässigten ist wohl anzunehmen, daß die nach dieser Formel erhaltenen Zahlen (C) richtiger als die Zahlen D sind.

Die erhaltenen Formeln gelten nur für nicht assoziierte Flüssigkeiten (mit Ausnahme der Formel (17), welche allgemeine Bedeutung hat). Anders steht es mit den assoziierten Flüssigkeiten. In diesem Falle ist $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v$ in seinem absoluten Werte bedeutend größer, als bei nicht assoziierten Flüssigkeiten, was man durch die große Veränderung des Kovolumens, hervorgerufen durch den Zerfall des Molekülaggregates in einzelne Moleküle erklären kann. Augenscheinlich wird ein solcher Zerfall nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern auch durch den Druck hervorgerufen, was z. B. beim Wasser zu bemerken ist, wo $\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_\tau$ sogar negativ ist. Die unten angeführte Tabelle enthält die Werte $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v$, berechnet nach der Formel (17) für Wasser und einige Alkohole[1]):

Stoff	Kompressibilitätskoeffizienten	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t$	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v$
Wasser	$4{,}14 \cdot 10^{-5}$	$-1{,}38 \cdot 10^{-6}$ (n. Warburg u. Sachs)	$-1{,}546 \cdot 10^{-4}$
Äthylalkohol	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$ n. Plagiani u. Palazzo	$6{,}01 \cdot 10^{-6}$ (Bridgman)	$-1{,}277 \cdot 10^{-4}$
N-Propylalkohol. . .	$1{,}045 \cdot 10^{-4}$ extrap. n. Röntgen	$1{,}646 \cdot 10^{-5}$ (Bridgman)	$-2{,}62 \cdot 10^{-4}$
Methylalkohol . . .	$1{,}295 \cdot 10^{-4}$ nach Röntgen	$2{,}535 \cdot 10^{-6}$ (Bridgman)	$-7{,}35 \cdot 10^{-4}$

Zusammenfassung.

1. Auf Grund der inneren Reibung wurden die Isothermen der Größe „b" (Kovolumen) für CO_2 bei 40, 30 und 20° und bei einem Druck bis 110 Atm. bestimmt, wie auch $\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right)_v$ untersucht.

2. Es wurde gefunden, daß im Minimum der isothermischen Kurve ηv und ebenso im kritischen Punkt das Verhältnis $\frac{v}{b} = 2$.

3. Hingewiesen wurde auch auf den Zusammenhang zwischen der Dampftensionskurve und der Kurve für die Beziehung zwischen Druck und Temperatur, des Minimums der kinematischen Viskosität.

4. Es wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Molekülgröße beschrieben.

5. Es wurde auf die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der inneren Reibung hingewiesen.

6. Es wurde die Beziehung zwischen $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_p$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_\tau$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_v$ nachgewiesen.

1) Alle Angaben gelten für 30° C.

Estland, Sillamägi, 17. März, 1931.

(Eingegangen 25. März 1931.)

Über eine Verschärfung des Summensatzes.

Von E. Wigner.

Zur Zeit der Entdeckung der Quantenmechanik spielte der Summensatz der Übergangswahrscheinlichkeiten[1]) eine große Rolle; er diente als Fingerzeig bei der Aufstellung der Vertauschungsrelationen. Für die wirkliche Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten kann man ihn dagegen nicht sehr leicht verwenden, weil er eigentlich nur die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten (genauer: der f-Werte) aller Sprünge, die von einem Niveau ausgehen, zu berechnen gestattet, nicht dagegen die Summe der Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge der einzelnen Elektronen. Dies ist vielmehr nur in einer gewissen Annäherung und auch so nur in den einfachsten Fällen möglich, nämlich nur dann, wenn

1) W. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **33**, 408, 1925; W. Thomas, Naturw. **13**, 627, 1925; F. Reiche und W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. **34**, 510, 1925.

die Wirkung der anderen Elektronen auf das Leuchtelektron als die einer Ladungswolke betrachtet werden kann[1]).

Deshalb wird auch eine Verschärfung (wenigstens die hier behandelte Verschärfung) des Summensatzes nicht von großem Nutzen bei der Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten sein. Ich teile sie hier doch mit, weil sie im vorher erwähnten Fall, wie sich zeigen wird, einige Übergangswahrscheinlichkeiten auch einzeln zu berechnen gestattet.

1. Bezeichnen wir in einem Atom mit n-Elektronen die Summe der n Heisenbergschen Z-Koordinatenmatrixelemente, die den stationären Zuständen P und Q entsprechen, mit

$$Z_{PQ} = \int \cdots \int \psi_P^* (z_1 + z_2 + \cdots + z_n) \psi_Q, \quad (1)$$

so ist bekanntlich nach den Vertauschungsrelationen[2])

$$\sum_P (E_Q - E_P) |Z_{PQ}|^2 = -\frac{h^2 n}{8\pi^2 m}, \quad (2c)$$

wo E_P bzw. E_Q die Energien der beiden Zustände P bzw. Q sind, und die Summation über alle Zustände (über alle orthogonalen Schrödingerschen Eigenfunktionen) zu erstrecken ist, m ist die Elektronenmasse. Dieselbe Gleichung gilt für die Summe der X- und Y-Koordinatenmatrizen:

$$\sum_P (E_Q - E_P) |X_{PQ}|^2 = -\frac{h^2 n}{8\pi^2 m}, \quad (2a)$$

$$\sum_P (E_Q - E_P) |Y_{PQ}|^2 = -\frac{h^2 n}{8\pi^2 m}. \quad (2b)$$

Nun ist die Übergangswahrscheinlichkeit A_{PQ} vom Zustand Q in den Zustand P, also die prozentische Anzahl der Atome im Zustand Q, die pro Sekunde durch spontane Ausstrahlung in den Zustand P übergehen:

$$A_{PQ} = \frac{64\pi^4 e^2 (E_Q - E_P)^3}{3 h^4 c^3} \cdot (|X_{PQ}|^2 + |Y_{PQ}|^2 + |Z_{PQ}|^2), \quad (3)$$

wo e die Ladung des Elektrons ist. Es gilt daher für die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten der Summensatz

$$\sum_P \frac{A_{PQ}}{(E_P - E_Q)^2} = -\frac{8\pi^2 e^2 n}{h^2 m c^3} \quad (4)$$

aus dem die Vertauschungsrelationen eigentlich entstanden sind. Durch das Vorangehende ist A_{PQ} nur für $E_P < E_Q$ definiert, ist $E_P > E_Q$, so soll nach (3) $A_{PQ} = -A_{QP}$ die Übergangswahrscheinlichkeit von P nach Q mit dem negativen Vorzeichen sein.

Wir wissen andererseits, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{PQ} nur dann von Null verschieden sind, wenn die Azimutalquantenzahl des Zustandes P entweder um 1 größer, oder um 1 kleiner oder gleich ist der Azimutalquantenzahl l des Zustandes Q. Man kann daher die Summe (4) in drei Teile zerlegen

$$\sum_P^+ \frac{A_{QP}}{(E_Q - E_P)^2} + \sum_P^0 \frac{A_{QP}}{(E_Q - E_P)^2} + \sum_P^- \frac{A_{QP}}{(E_Q - E_P)^2} = \frac{8\pi^2 e^2 n}{h^2 m c^3}, \quad (4a)$$

wo die erste Summe über jene Zustände P zu erstrecken ist, deren Azimutalquantenzahl $l+1$ ist, die zweite und dritte Summe über jene Zustände, deren Azimutalquantenzahl l bzw. $l-1$ ist. Es fragt sich nun, ob man die drei Summen in (4a), die wir mit

$$\left.\begin{aligned} \sum_P^+ \frac{A_{QP}}{(E_Q - E_P)^2} &= \frac{8\pi^2 e^2 f_+^Q}{h^2 m c^3} \\ \sum_P^0 \frac{A_{QP}}{(E_Q - E_P)^2} &= \frac{8\pi^2 e^2 f_0^Q}{h^2 m c^3} \\ \sum_P^- \frac{A_{QP}}{(E_Q - E_P)^2} &= \frac{8\pi^2 e^2 f_-^Q}{h^2 m c^3} \end{aligned}\right\} \quad (4b)$$

bezeichnen wollen, nicht auch gesondert bestimmen kann?

Dies ist nun zwar im allgemeinen nicht möglich, wie man schon daraus ersieht, daß bei $n = 1$, bei dem Einelektronenproblem, die Übergänge ohne Änderung der Azimutalquantenzahl verboten sind, so daß $f_0^Q = 0$ wird, während sonst

1) Nach Y. Sugiura (Phil. Mag. **4**, 495, 1927) gilt dies für die inneren Elektronen des *Na* in bezug auf das Leuchtelektron, die Summe der f-Werte für die Übergänge des Leuchtelektrons allein ist 1,05. Dagegen kann man in den Röntgenspektren nach R. de L. Kronig und A. H. Kramers (Zeitschr. f. Phys. **48**, 174, 1928) die äußeren Elektronen bei der Betrachtung der Übergänge der K-Elektronen nicht mehr mit einer Ladungswolke beschreiben, weil sie — abgesehen von ihrer abschirmenden Wirkung — die Übergänge der K-Elektronen auch dadurch beeinflussen, daß wegen des Pauliprinzipes Übergänge in die von ihnen besetzten Bahnen unmöglich sind. Bei Sugiura dagegen sind die durch das Pauliprinzip verbotenen Übergänge ohnehin sehr schwach und betragen nur etwa 5 Proz. der gesamten f-Werte.

2) Da die Impulsmatrixelemente jeweils die $2\pi i m (E_P - E_Q)/h$-fachen der entsprechenden Koordinantenmatrixelemente sind.

im allgemeinen f_0^Q nicht Null ist. Man kann aber noch sehr wohl außer

$$f_+^Q + f_0^Q + f_-^Q = n \tag{5}$$

eine weitere Gleichung zwischen f_+^Q, f_0^Q, f_-^Q angeben, die dann bei $n = 1$ mit $f_0^Q = 0$ zusammen f_+^Q und f_-^Q auch gesondert zu bestimmen gestattet.

2. Führen wir an Stelle von P dreifache Indizes N, l', μ' für die Atomzustände ein, wo l' und μ' die azimutale und magnetische Quantenzahl bedeuten, und N zur Unterscheidung der verschiedenen Zustände mit derselben azimutalen und magnetischen Quantenzahl dient. Es läßt sich, wenn Q ein Zustand mit der azimutalen und magnetischen Quantenzahl l und μ ist, (2 c) ähnlich zu (4 a)

$$\begin{aligned}&\sum_N (E_{Nl+1} - E_Q)\,|\,Z_{Nl+1\mu,Q}\,|^2 \\ &+ \sum_N (E_{Nl} - E_Q)\,|\,Z_{Nl\mu,Q}\,|^2 \\ &+ \sum_N (E_{Nl-1} - E_Q)\,|\,Z_{Nl-1\mu,Q}|^2 \\ &= \frac{\hbar^2 n}{8\pi^2 m}\end{aligned} \tag{6}$$

schreiben, wo man über μ' nicht zu summieren hat, weil die Z-Matrixelemente alle verschwinden, wenn $\mu' \neq \mu$ ist. Setzen wir noch $\mu = l$, so ist nach den bekannten Intensitätsformeln für den Zeemaneffekt bei einem $l \to l$ Übergang, der $l/(l+1)$-te Teil der Strahlung des Zustandes Q in der Z-Richtiung polarisiert, so daß

$$|\,Z_{Nll,Q}\,|^2 = \frac{l}{l+1} \sum_{\mu'} (|\,X_{Nl\mu',Q}\,|^2 + |\,Y_{Nl\mu',Q}\,|^2 + |\,Z_{Nl\mu',Q}\,|^2) \tag{7a}$$

wird. Ähnlich ist für $\mu = l$ die Strahlung des Zustandes Q bei einem $l+1 \to l$-Übergang zum $(2l+1)/(2l+3)\,(l+1)$-ten Teil in der Z-Richtung polarisiert, so daß

$$|\,Z_{Nl+1l,Q}\,|^2 = \frac{2l+1}{(2l+3)\,(l+1)} \sum_{\mu'} (|\,X_{Nl+1\mu',Q}\,|^2 + |\,Y_{Nl+1\mu',Q}\,|^2 + |\,Z_{Nl+1\mu',Q}\,|^2) \tag{7b}$$

ist, während bei einem $l-1 \to l$-Übergang die ganze Strahlung des Zustandes Q senkrecht zu Z polarisiert ist, so daß

$$Z_{Nl-1l,Q} = 0 \tag{7c}$$

gesetzt werden muß. Wenn man (7) in (6) einsetzt, folgt mit Hilfe von (3)

$$\begin{aligned}&\frac{2l+1}{(2l+3)\,(l+1)} \sum_{N\mu'} \frac{3\,h^4 c^3 A_{Nl+1\mu',Q}}{64\pi^4 e^2 (E_Q - E_{Nl+1})^2} \\ &+ \frac{l}{l+1} \sum_{N\mu'} \frac{3\,h^4 c^3 A_{Nl\mu',Q}}{64\pi^4 e^2 (E_Q - E_{Nl})^2} = -\frac{\hbar^2 n}{8\pi^2 m}\end{aligned} \tag{8}$$

oder mit Hilfe der f ausgedrückt

$$\frac{2l+1}{(2l+3)\,(l+1)} f_+^Q + \frac{l}{l+1} f_0^Q = \frac{1}{3} n. \tag{9}$$

Diese Gleichungen gelten zunächst nur für einen Zustand Q, dessen magnetische Quantenzahl gleich seiner azimutalen Quantenzahl ist. Da aber nach den erwähnten Ornstein-Burgerschen Intensitätsregeln die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$\sum_{\mu'} A_{Nl'\mu',Q}$$

von der magnetischen Quantenzahl von Q unabhängig ist, gilt (9) auch allgemein.

3. Betrachten wir zuerst ein Einelektronenproblem, dann ist $f_0^Q = 0$ und es ergibt sich aus (5) und (9)

$$3 f_+^Q = \frac{(2l+3)\,(l+1)}{2l+1}, \quad 3 f_-^Q = -\frac{(2l-1)\,l}{2l+1}. \tag{10}$$

Es zeigt sich also, daß f_-^Q für $l \geqq 1$ negativ ist, was soviel bedeutet, daß unter den Übergängen mit $\Delta l = 1$ die Emission stärker vertreten ist, als die Absorption. Es folgt hieraus, daß wenigstens ein Zustand mit der Azimutalquantenzahl $l-1$ tiefer liegen muß, als selbst der tiefste Zustand mit der Azimutalquantenzahl l. Daher ist auch der Grundzustand bei dem Einelektronenproblem immer ein S-Zustand.

Bezeichnen wir das tiefste Niveau mit der Azimutalquantenzahl l mit E_l und setzen wir voraus, daß unter E_l nur ein Niveau E_{l-1} mit der Azimutalquantenzahl $l-1$ liegt, wie das etwa im Spektrum des Wasserstoffatoms für alle l der Fall ist. Ist dann P_l ein Zustand mit der Energie E_l, so sind in der Summe $3 f_-^{P_l}$ nur jene Glieder negativ, die Übergängen in die Zustände des Niveaus E_{l-1} entsprechen. Die Summe $3 f_{E_{l-1} P_l}$ jener Glieder in $3 f_-^{P_l}$, die diesen Übergängen entsprechen (sie ist für alle Zustände des Niveaus E_l gleich) muß also dem Betrag nach größer als $l(2l-1)/(2l+1) = l - 1 + 1/(2l+1)$ sein. Andererseits enthält die Summe $3 f_+^{P_l - 1} = (2l+1)\,l/(2l-1)$ lauter positive Glieder,

und daher muß die Summe $3f_{E_l P_{l-1}}$ jener Glieder, die Übergängen in die Zustände des Niveaus E_l entsprechen, kleiner als $3f_-^{P_{l-1}} = (2l+1)/(2l-1)$ sein. Da weiter nach den Summenregeln $-(2l+1)f_{E_{l-1}P_l} = (2l-1)f_{E_l P_{l-1}}$ ist, ergibt sich

$$l < 3f_{E_l P_{l-1}} < l + 1 + \frac{1}{2l-1} \qquad (11\,a)$$

oder

$$l - 1 + \frac{1}{2l+1} < -3f_{E_{l-1}P_l} < l. \qquad (11\,b)$$

Man sieht, daß bei hohem l die Übergangswahrscheinlichkeit von P_l nach E_{l-1} (und nach E_{l+1}) cca. wie l zunimmt, und je größer l ist, umso genauer aus (11) entnommen werden kann. Es folgt auch, daß je größer l ist, die Interkombinationen von P_l mit den anderen Zuständen immer mehr in den Hintergrund treten: da

$$3f_+^{P_l} = l + 2 + \frac{1}{2l+1}$$

ist und davon auf den Übergang nach E_{l+1} allein wenigstens $l+1$ entfällt, bleibt für die anderen Übergänge von P_l mit $\Delta l = 1$ einschließlich des kontinuierlichen Spektrums höchstens $1 + 1/(2l+1)$ übrig. Ähnlich ist die Summe der Glieder in $3f_-^{P_l}$ die von Absorptionsübergängen (also nicht von Übergängen nach E_{l-1}) herrühren, sicher kleiner als $1 - 1/(2l+1)$.

All dies gilt natürlich nur für das Einkörperproblem oder für Systeme, die man als Einkörperprobleme behandeln darf. Die letzten Regeln setzen zudem voraus, daß unter P_l nur ein einziger Term mit der Azimutalquantenzahl $l-1$ liegt.

Das Grenzgesetz $f_{E_l P_{l-1}} \sim l/3$ ergibt sich auch aus dem Korrespondenzprinzip unabhängig vom Kraftgesetz, wenn man beachtet, daß die Bahnen des Niveaus E_l und E_{l-1} als Kreisbahnen anzusehen sind.

4. Es sei hier noch für den Fall, daß auch Übergänge ohne Änderung der Azimutalquantenzahl vorkommen, eine Abschätzung angegeben. Wir sahen, daß der Grundzustand ein S-Zustand sein muß, wenn diese Übergänge verboten sind. Umgekehrt müssen die Übergänge mit $\Delta l = 0$ eine wesentliche Rolle spielen, wenn die Azimutalquantenzahl des Grundzustandes $l \neq 0$ ist. In der Tat folgt aus (5) und (9), wenn man aus ihnen f_+^Q eliminiert

$$\frac{l+1}{l} f_0^Q - \frac{2l+1}{l(2l-1)} f_-^Q = \frac{n}{3}. \qquad (12)$$

Da für den Grundzustand f_-^Q positiv sein muß, ist

$$f_0^Q > \frac{l}{l+1}\frac{n}{3}$$

und ähnlich folgt aus (9), da f_+^Q positiv sein muß

$$f_0^Q < \frac{l+1}{l}\frac{n}{3},$$

d. h. daß f_0^Q für den Grundzustand, wenn seine Azimutalquantenzahl groß ist, $\sim n/3$ ist.

Die Formeln (5) und (9) gelten auch, wenn man in ihnen die Azimutalquantenzahl durch die Gesamtquantenzahl (innere Quantenzahl) ersetzt. Im Falle normaler Termordnung folgen indessen die so zu erhaltenden Formeln aus (5) und (9) mit Hilfe der bekannten Intensitätsformeln für Multipletts.

(Eingegangen 31. März 1931.)

Automatische Addier- und Registriervorrichtung für Elektronenzählmethoden.

Von Hans Neufeldt und Werner Voß.

Um bei Untersuchungen mit Hilfe des Geigerschen Spitzenzählers bzw. des Geiger-Müllerschen Elektronenzählrohres die mittleren statistischen Fehler auf sehr kleine Werte herabzudrücken, war es notwendig, ein automatisches Addierwerk durchzubilden, dessen Trägheit äußerst gering, dessen Addiergeschwindigkeit also sehr groß auch gegenüber der mittleren Arbeitsgeschwindigkeit des Elektronenzählrohres

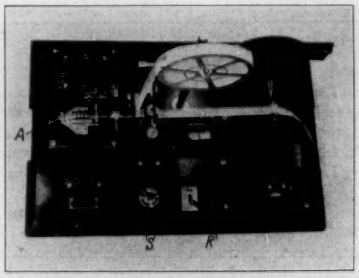


Fig. 1. Aufsicht auf die Zähl-Registrierapparatur.

war. Auf Wunsch von Herrn Prof. Geiger und durch seine stete Unterstützung wurde in den letzten Jahren ein derartiges Zählwerk durchgebildet, das die gewünschten Anforderungen in befriedigender Weise erfüllt.

Eine Erweiterung und wesentliche Vereinfachung der Messungen mit Zählapparaten wurde nun durch die im folgenden beschriebene Anordnung erreicht. Die Fig. 1 und 2 zeigen eine

automatische Zähl- und Registrierapparatur in der Aufsicht bzw. Seitenansicht, die eine stetige Kontrolle des Zählvorganges durch den Beobachter erübrigt.

Das Addierwerk A ist mittels einer Torsionskupplung T mit einem Druckwerk stabiler

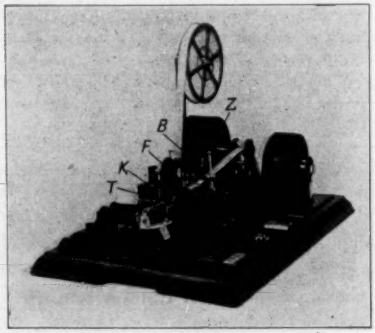


Fig. 2. Seitenansicht der Apparatur.

jedoch trägheitsarmer Bauart verbunden. In gewünschten, wählbaren Intervallen wird der Anker B dieses Druckwerkes mittels eines Zeitwerkes elektrisch betätigt und dadurch der jeweilige Stand desselben auf einen Papierstreifen abgebildet. Der Kollektor dieses Werkes ist auswechselbar angeordnet, so daß auf diese Weise beliebige Zeitintervalle ausgezählt werden können. Die Laufzeit des Werkes beträgt 8 Tage. Durch die elastische Kupplung der beiden Addiertrommeln wird erreicht, daß durch den Druckvorgang keine Verzögerung der Zählung auftritt. Dieser selbst geht in außerordentlich kurzer Zeit vor sich. Dadurch, daß der Anker B in seiner Anschlagstellung einen Kontakt K betätigt, wird erstens der Arbeitsstrom des Magneten wieder unterbrochen und das Zeitwerk für den nächsten Arbeitsgang vorbereitet; zweitens wird ein Zugwerk Z ausgelöst, das den Papierstreifen um einen bestimmten Betrag weiterbefördert und drittens ein Rastenrad R betätigt, das den Farbstreifen F um etwa Ziffernbreite fortbewegt. Durch kurze Betätigung eines Schaltknopfes S läßt sich der Druckvorgang außerdem zu jeder beliebigen Zeit einleiten.

Fig. 3 zeigt ein Beispiel einer derartigen Druckregistrierung, die in Intervallen zu je 5 Minuten aufgenommen wurde. Da 5 Impulse notwendig sind, um die letzte Ziffer der vierstelligen Zahl um eine ganze Einheit fortzubewegen, ergibt die Differenz des jeweiligen Zahlenwertes mit dem vorhergehenden unmittelbar die mittlere Impulszahl pro Minute. Die Zwischenwerte der letzten Stelle lassen sich durch die besondere Druckanordnung bequem schätzen.

Der Vorteil, den dieses Zähldruckverfahren gegenüber dem einfachen Addierverfahren darstellt, ist naheliegend. Eingehendste Versuche zeigten, daß die Vorrichtung tagelang ohne Wartung laufen kann. Dadurch, daß die Registrierung je nach Wahl des Zeitkollektors in beliebigen Intervallen vorgenommen wird, läßt sich eine bequeme Kontrolle des Zählrohres sowie der anderweitigen Versuchsbedingungen leicht durchführen. Für Schwankungsmessungen oder zur quantitativen Erfassung sehr kleiner Strahlintensitäten erscheint uns dieser Apparat unentbehrlich. Auch für Zählungen jeder anderen Art ist er zweifellos von großem Vorteil.

Eine wesentliche Vorbedingung zu quantitativen Vergleichsmessungen, z. B. sehr kleiner Radiummengen ist die technische Durchentwicklung eines Elektronenzählrohres notwendig, das unbedingt konstant arbeitet. Es ist zu erwarten, daß in absehbarer Zeit derartige technische Rohre hergestellt werden können.

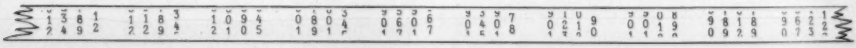


Fig. 3. Beispiel eines Zählstreifens ($^1/_3$ nat. Größe).

Die oben beschriebene Registrieranordnung wurde auf Grund mehrjähriger Versuche im Physikalischen Institut der Universität Kiel von Feinmechanikermeister W. Voß hergestellt und hat sich in vielen praktischen Anwendungen vorzüglich bewährt.

(Eingegangen 18. April 1931.)

Bemerkung über lichtelektrische Zellen und die Bildung von Photoelektronen.

Von S. E. Sheppard und W. Vanselow.

In einem sehr interessanten Artikel von W. Schottky (1) über die Bildung der Photoelektronen in Kupfer-Kupro-Oxyd-Photozellen wird eine Arbeit der Verfasser über lichtelektrische Effekte mit Silberhalogen-Zellen erwähnt. Bei

der Erörterung der Natur des lichtelektrischen Vorganges in diesen Zellen wird folgendes festgestellt: „Dagegen dürfte die Annahme, daß es sich, wie beim Becquerel Effekt, um einen primären Elektronenvorgang mit nachfolgender Ionenbewegung (1) handelt (2), mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da bei den seither gemachten unzähligen Versuchen mit Kupferoxydul, sowohl bei rein elektrischem wie lichtelektrischem Betrieb, bei Zimmertemperatur nie eine Spur von Ermüdungs- oder Polarisationserscheinungen beobachtet worden ist."

Wir wollen nicht der Auffassung widersprechen, daß dieses Verhalten der Kupfer-Kupro-Oxyd-Zellen sie von den meisten lichtelektrischen Elementen unterscheidet. Wir möchten jedoch klar zum Ausdruck bringen, daß der Mechanismus des lichtelektrischen Effektes, wie er in dem obenerwähnten Absatz festgestellt ist, nicht die Folgerungen oder wenigstens nicht die vollständigen Rückschlüsse darstellt, die aus unseren Experimenten abgeleitet werden können.

Kurz, bei unseren Versuchen mit Photozellen:

$$Ag \mid AgBr \mid KBr \mid AgBr \mid Ag$$
Hell Wasser Dunkel

wurde, wenn die Silberhalogenschicht der „hellen" Elektrode erleuchtet wurde, die (Silber) Elektrode unmittelbar negativ gegenüber der dunklen Elektrode, und ein Strom floß innerhalb der ersten $^1/_{1000}$stel Sekunde der Beleuchtung, wie durch das Oszillogramm gezeigt wurde. Dieser Negativierung folgte eine Positivierung, innerhalb deren ein umgekehrter Stromlauf den anfänglich negativen Strom überlagerte. Wir zeigten, daß der anfängliche Negativstrom einzig in der Weise gedeutet werden konnte, daß ein Strom von Elektronen, aus den Bromionen des Silberhalogens freigemacht, die anlagernde Silberelektrode durchdrang. Mit anderen Worten: Wir zeigten, daß in seiner primären Wirkung der lichtelektrische Effekt in einem Übergang von einem inneren lichtelektrischen Effekt (Gudden & Pohl) innerhalb der Kristalle zu einem äußeren lichtelektrischen Effekt oder in einem Durchgang der inneren Photoelektronen durch die Zwischenschicht zwischen dem Silberhalogen und dem Silbermetall in die Metallelektrode besteht.

Der sekundäre lichtelektrische Effekt, welcher sich selbst nachfolgend dem ersten überlagerte und tatsächlich zusammen mit einer Umkehr des primären Effektes eintrat, bestand in einer Diffusion, nicht von elektrolytischen Ionen, sondern aus den anderen Bestandteilen des photolysierten Anions, oder also aus atomaren bzw. molekularen Bromionen. Dieses Angreifen der „hellen" Elektrode gemäß der Gleichung

$$Ag + Br \rightarrow Ag^+Br^-$$
$$\text{bzw. } 2Ag + Br_2 \rightarrow 2Ag^+Br^-$$

gab Veranlassung zu einer gegenelektromotorischen Kraft, insofern als Elektronen von der dunklen Elektrode zu der hellen Elektrode gezogen werden. Dieser zweite umgekehrte Vorgang konnte sehr stark vermindert werden durch die Gegenwart von Halogen-Akzeptoren im Elektrolyten, was wir ebenfalls zeigten. Die Besonderheit beider, der trockenen und der feuchten Zellentypen der Kupfer-Kupro-Oxyd-licht-elektrischen Elemente besteht in ihrem hohen Grad von einpoliger Wirkung, und wie von Schottky festgestellt worden ist, in ihrer Freiheit von Polarisation und Ermüdung. Dies wird hauptsächlich erzielt durch die gleichrichtende Wirkung der Zwischenschicht zwischen dem Kupro-Oxyd und dem darunterliegenden Kupfermetall. Ob diese Wirkung einzig in einer speziellen Orientierung besteht, oder ob nicht doch gewisse spezifische chemische Faktoren wichtig sind in dieser gleichrichtenden Schicht, wird von uns später erörtert werden.

Wir glauben, daß der ursprüngliche Lichtvorgang analog demjenigen ist, den wir in dem Fall Silber : Bromsilber aufgedeckt haben, aber daß die nachfolgenden Gegenwirkungen bzw. der chemische Angriff auf die Elektrode und die Verminderung des ersten Stromverlaufs durch die Zwischenschichtaufladung in der Tat vermindert oder ganz verhindert werden durch eine Kontaktgleichrichterschicht.

Literaturangaben.

1. W. Schottky, Physik. Zeitschr. **31**, 914, 1930.
2. W. Vanselow und S. E. Sheppard, Journ. Phys. Chem. **33**, 331 (1929); S. E. Sheppard, W. Vanselow und V. C. Hall, Journ. Phys. Chem. **33**, 1403, 1929.

(Eingegangen 20. April 1931.)

BESPRECHUNGEN.

Louis de Broglie, Einführung in die Wellenmechanik. Übersetzt von R. Peierls. 221 S., mit 14 Abb. Leipzig 1929. Akademische Verlagsgesellschaft. Brosch. RM 11.—, gebund. RM 13.80.

Der Name des Verfassers läßt von vorneherein vermuten, daß man es mit einem in besonderem Grade anregenden und originellen, mit souveräner Beherrschung des Stoffes geschriebenen Buch zu tun hat, das auch ein bereits eingearbeiteter Leser mit Freude und Nutzen vornehmen wird. Diese hoch-

gespannten Erwartungen werden denn auch bei genauerem Studium vollauf bestätigt. Allerdings wird trotz der Klarheit und relativ leichten Verständlichkeit und der zahlreichen erläuternden Beispiele der erst Lernende die Schönheiten des Gebotenen kaum voll würdigen können; denn ein Lehrbuch im eigentlichen Sinn ist dies Buch nicht.

Aufbau und Inhalt dürften am besten aus den Überschriften der neunzehn Kapitel hervorgehen, in die das Buch gegliedert ist: Die alte Punktmechanik. Die Jacobische Theorie. Die Grundgedanken der Wellenmechanik. Allgemeines über Wellenausbreitung. Die Differentialgleichung der Materiewellen. Klassische Mechanik und Wellenmechanik. Interferenzprinzip und Elektronenbeugung an Kristallen. Interferenzprinzip und Streuung geladener Teilchen durch ein festes Zentrum. Die Bewegung der Wahrscheinlichkeitsverteilung in der neuen Mechanik. Wellenmechanik der Lichtquanten. Heisenberg-Bohrsche Theorie. Experimentelle Möglichkeiten und Heisenbergs Relation. Ausbreitung der ψ-Wellen ohne Feld und im homogenen Feld. Wellenmechanik von Punktsystemen. Bedeutung der Wellen für Systeme. Stabilität periodischer Bewegungen in der alten Quantentheorie. Wellenmechanische Deutung der Stabilität periodischer Systeme. Beispiele von Quantelung. Bedeutung der ψ-Wellen für gequantelte Systeme. R. Seeliger.

P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930. S. Hirzel. Geh. RM 18.—, geb. RM 20.—.

Das Erscheinen des vorliegenden Buches muß vom Kenner der Quantenmechanik ebenso sehr begrüßt werden, wie von dem, der sich in das neue Gebiet einzuarbeiten wünscht; gehört es doch zu den seltenen Darstellungen, in denen der einfache und durchsichtige Bau nicht auf Kosten der Strenge gewonnen ist. Wer einmal die wesentlichsten physikalischen Tatsachen, die zur Quantenmechanik führen, kennt, wird hier ein Lehrbuch finden, das ihn ohne Schwierigkeiten und in bemerkenswerter Vollständigkeit mit deren Fundament vertraut macht.

Daß die eigenen grundlegenden Arbeiten des Autors einen wichtigen Baustein des Buches ausmachen, ist selbstverständlich. Wesentlich neu kommt die symbolische Algebra der Zustände eines Systems als solcher hinzu, die erst später, durch den Begriff des „Darstellers" in die übliche Mathematik der Wellen- oder Transformationsfunktionen und Matrizen übergeführt wird.

Abgesehen vom ersten Kapitel, das am Beispiel eines Lichtquants die Bedeutung des Überlagerungsprinzips veranschaulicht, dienen die ersten fünf Kapitel dazu, die Eigenschaften von Zuständen und Observablen, den bei den Beobachtungen gemessenen Größen, zu entwickeln. Die einfachen Regeln der nichtkommutativen Algebra, aus denen, in vorwiegend deduktiver Weise, die hier geltenden physikalischen Gesetze hergeleitet werden, gelten allgemein, ohne Bezugnahme auf spezielle Systeme und es scheint daher sehr befriedigend, sie von den, von ihnen logisch unabhängigen Quantenbedingungen und Bewegungsgleichungen zu trennen.

Diese und ihre besonderen Formulierungen durch die Schrödingergleichung und die Heisenbergschen Matrizen werden im sechsten Kapitel gegeben. Die folgenden Kapitel enthalten ihre Konsequenzen für die wichtigsten speziellen Probleme: Das Wasserstoffatom, die allgemeine Störungstheorie, eine elegante Darstellung des Mehrkörperproblems, die Stoßvorgänge usw. Die letzteren sind so allgemein behandelt, daß sie, nach Einführung der Hamiltonfunktion für Einstein-Bose-Gesamtheiten ohne weiteres auf die Strahlungsvorgänge als Stoß zwischen Lichtquanten und Atomen übertragen werden können. Schließlich enthält das letzte Kapitel die relativistische Theorie des Elektrons, ihre Anwendung auf die Feinstruktur des Wasserstoffatoms und den Hinweis auf die akutesten Probleme und Schwierigkeiten der relativistischen Quantenmechanik.

Bei aller Geschlossenheit vermißt man einigermaßen den gelegentlichen Hinweis auf die Originalliteratur, der gewiß manchem Leser das weitere Vordringen in die Theorie wesentlich erleichtern würde.

Die ausgezeichnete Übersetzung liefert dem deutschen Leser ein vollkommenes Äquivalent für das englische Original; wenn sie ihm an Knappheit der Ausdrucksform gelegentlich etwas nachsteht, so unterstützen dafür manche Fußnoten des Übersetzers die Gedankengänge auf das Beste. F. Bloch.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1931.

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 4, für Mediziner und Pharmazeuten, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten, Kolloquium (mit Seeliger), $1^1/_2 g$. — **Seeliger**: Theorie der Elektrizität, 4; Seminar für Fortgeschrittene: Ausgewählte Probleme der Atomphysik (mit Backhaus), 14 tägig, $2 g$; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Reinkober**: Die lichtelektrischen Erscheinungen, 1; Physik der Atmosphäre, 1; Physikalische Maßeinheiten und Meßmethoden: Elektrizität und Optik, 1; Seminaristische Übungen zur reinen und angewandten Physik (mit Backhaus), 2; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Backhaus**: Angewandte Thermodynamik, 2; Praktikum zur angewandten Elektrizitätslehre, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Physik, tägl. — **ten Bruggencate**: Ausgewählte Fragen der Astrophysik, 2.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Wien Dr. techn. Ing. Heinrich Hiller für Chemische Technologie anorganischer Stoffe, insbesondere Technologie der festen Brennstoffe, an der Universität Leipzig Dr. Bernhard Haurwitz für Geophysik.

Ernannt: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Deutschen Universität in Prag Dr. Heinrich Freiherr Rausch von Traubenberg in gleicher Eigenschaft an der Universität Kiel, Dr. Otto Prožke zum Dozenten für analytische Chemie an der Tschechischen Karls Universität in Prag.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für darstellende Geometrie und Mathematik an der Technischen Hochschule München Geheimer Rat Dr. Sebastian Finsterwalder.

Gestorben: Hofrat Professor Dr. h. c. Hermann Anschütz-Kaempfe, Konstrukteur des Kreiselkompasses, Leiter des Werkes Anschütz & Co., Kiel, der ord. Professor der Meteorologie und Geophysik an der Universität Graz Dr. Alfred Wegener (bei einer Grönland-Expedition verunglückt).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig
Druck von August Pries in Leipzig